

**Die Synthese und elektrochemische Charakterisierung von
neuen stabilen Lithiumsalzen mit organischen Anionen und
Untersuchungen an Polymer-Gelelektrolyten**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der
Naturwissenschaftlichen Fakultät IV
Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Michael Eberwein

Regensburg 2003

Promotionsgesuch eingereicht am: 12.06.2003

Tag des Kolloquiums: 09.07.2003

Diese Arbeit wurde angeleitet von: PD Dr. H. J. Gores

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Dr. h.c. J. Barthel, Vorsitzender
PD Dr. H. J. Gores
Prof. Dr. W. Kunz
Prof. Dr. H. von Philipsborn

Meinen Eltern

und

Ulrike

Vorwort

Diese Dissertation entstand in der Zeit von Oktober 2000 bis April 2003 am Lehrstuhl für Chemie VI – Physikalische und Theoretische Chemie – der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie – der Universität Regensburg.

Meinem Doktorvater

Herrn Privatdozent Dr. Heiner Jakob Gores

möchte ich für die Erteilung des interessanten und lehrreichen Themas herzlich danken. Seine sehr gute freundschaftliche Betreuung, seine Unterstützung bei allen theoretischen, praktischen und auch privaten Fragestellungen und Problemen trug im großen Umfang zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Herrn Prof. Dr. Werner Kunz und allen Mitarbeitern des Lehrstuhls danke ich für die angenehme und konstruktive Zusammenarbeit.

Meinen Laborkollegen Herrn Dipl. Chem. Michael Multerer, Herrn Dipl. Chem. Hans-Georg Schweiger, Herrn Master of Chemistry John de Roche, Herrn Johannes Lodermeier danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit in der Arbeitsgruppe und deren immerwährende Hilfsbereitschaft.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Dipl. Chem. Steffen Jordan, Herrn Dipl. Chem. Hartmut Bruglachner, Herrn Dipl. Chem. Christian Blattner und Frau Dr. Edith Schnell für die gemeinsamen Unternehmungen, das Lösen des SZ-Sommerrätsels, die anregenden Diskussionen im Kaffee-Labor und die schöne Studienzeit bedanken.

Ferner sei hier Herrn Dipl. Ing. Alfred Engelhardt für das Erstellen von Konstruktionszeichnungen und die Betreuung beim Bau der Messzellen gedankt.

Außerdem gilt mein Dank Herrn Dr. Thomas Burgemeister und Herrn Fritz Kastner für die Aufnahme der Kernresonanzspektren und Herrn Dr. Manfred Zabel für die Messungen von Röntgenstrukturen.

Bei unseren Gästen Prof. M. D. Ingram, Prof. C. A. Angell und Prof. B. E. Conway bedanke ich mich für ihre hochinteressanten Seminare und Vorträge.

Der Firma Merck KGaA, Darmstadt danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern für ihre großzügige Unterstützung während meines Studiums bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Lithium-Hochenergiebatterien - Elektrolyte	6
2.1 Physikalische Grundlagen und Definitionen	6
2.2 Elektrodenmaterialien	10
2.2.1 Kathodenmaterialien	10
2.2.2 Anodenmaterialien	11
2.3 Elektrolyte	14
2.3.1 Flüssige Elektrolyte	15
2.3.2 Feste Elektrolyte	22
3. Überführungszahlen	28
3.1 Überführungszahlen in flüssigen Elektrolyten	29
3.1.1 Hittorf Methode ^[72]	30
3.1.2 Moving Boundary Methode ^[72]	31
3.2 Überführungszahlen in Polymerelektrolyten	32
3.2.1 Galvanostatische Polarisationsmethode nach Newman ^[76]	33
3.2.2 Bestimmung der Überführungszahl nach Christie und Vincent ^[77]	38
3.2.3 Hittorf-Tubant-Methode ^{[80],[81]}	42
3.2.4 Pulsed Field Gradient NMR – PFG-NMR	43
4. Zielsetzung dieser Arbeit	46
4.1 Erweiterung der Verbindungsklasse der Lithium-Chelatoborate und –phosphate	46
4.2 Einführung einer neuen Anionenklasse auf Aluminiumbasis	48
4.3 Elektrochemische Charakterisierung neuer Lithiumsalze mit organischen Borat-, Phosphat- und Aluminatanionen	49
4.4 Entwicklung und Konstruktion von Messzellen zur Bestimmung elektrochemischer Eigenschaften von Polymer-Gelelektrolyten	49
5. Synthesekonzepte – Organische Lithiumelektrolyte	50
5.1 Organische Lithiumborate	50
5.1.1 Synthese aus dem Wässrigen	50

5.1.2 Festkörperreaktion	51
5.1.3 Umesterung in aprotischen Lösungsmitteln	51
5.1.4 Stand der Forschung	52
5.2 Organische Lithiumchelatophosphate	55
5.2.1 Synthesemechanismus	55
5.2.2 Stand der Forschung	56
5.3 Organische Lithiumaluminat	58
5.3.1 Koordinationsgeometrien des Aluminiums	59
5.3.2 Aluminiumalkoxide	59
5.3.3 Aluminiumcarboxylate	62
6. Analytische Methoden	64
6.1 Wassergehaltsbestimmung ^[107]	64
6.2 Schmelzpunktbestimmung	65
6.3 Differentialthermoanalyse DTA	65
6.4 NMR-Spektroskopie	66
6.5 Massenspektrometrie ^[108]	67
6.6 Elementaranalyse	67
6.7 Röntgenstrukturanalyse	67
7. Synthese der Salze	68
7.1 Synthese der Liganden	69
7.1.1 3,4,5,6-Tetrafluor-1,2-dihydroxybenzol	69
7.1.2 Synthese von Lithium-1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanolat (LiHFIP)	74
7.2 Synthese der Phosphate	77
7.2.1 Synthese von Lithium-tris[3,4,5,6-tetrafluor-1,2-benzoldiolato (2-)-O,O']-phosphat(1-) ^[86]	77
7.2.2 Aufreinigung und Umkristallisation von HX·2 Et ₂ O	78
7.2.3 Röntgenstrukturanalyse des Säuresolvates HX·2 Et ₂ O	80
7.2.4 Beobachtungen im ³¹ P-NMR	84
7.3 Synthese der Borate	86
7.3.1 Synthese von Lithium-difluoro-bis[1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanolato(2-)-O,O']borat(1-)	86
7.3.2 Synthese von Lithium-difluoro-[2-(hydroxy-κO)benzolato(2-)-κO'] borat (1-) („Monosalicylatoborat“)	87

7.3.3	Synthese von Lithium-difluoro-bis[2,2,2-Trifluoroacetato(2-)- κ O]borat (1-) („Trifluoracetatoborat“)	89
7.3.4	Lithium-bis[2-(hydroxy- κ O)propanolato(2-)- κ O']borat (1-) („Bislactatoborat“)	91
7.3.5	Syntheseversuche zur Darstellung von Lithium-bis[phthalato(2-)]borat und Lithium-bis[3,4,5,6-Tetrafluorophthalato(2-)]borat	93
7.4	Synthese der Aluminate	95
7.4.1	Reinigung und Aufarbeitung von Lithiumaluminiumhydrid	95
7.4.2	Synthese von Lithium-tetra[methanolato(1-)]aluminat (1-)	95
7.4.3	Synthese von Lithium-tetra[ethanolato(1-)]aluminat(1-)	97
7.4.4	Synthese von Lithium-tetra[2-propanolato(1-)]aluminat(1-)	97
7.4.5	Synthese von Lithium-tetra[tert.-butanolato(1-)]aluminat	98
7.4.6	Syntheseversuche zur Darstellung von Lithium-bis[oxalato (2-)]aluminat(1-)	98
8.	Die apparative Ausstattung	103
8.1	Das Inertgassystem	103
8.2	Die Thermostatenanlage für tiefe Temperaturen	104
8.3	Die Thermostatenanlage für hohe Temperaturen	105
8.4	Messgeräte zur elektrochemischen Charakterisierung	107
8.4.1	Zahner IM6	107
8.4.2	Autolab	107
8.4.3	Solartron 1260	107
8.4.4	Der Messplatz zur Bestimmung der Leitfähigkeit flüssiger Elektrolyte	108
8.5	Bestimmung der Dichte	108
8.6	Messzellen	110
8.6.1	Leitfähigkeitsmesszellen für flüssige Elektrolytlösungen	110
8.6.2	Messzelle für Zyklische Voltammetrie	111
8.7	Messzellen zur Bestimmung der Überföhrungszahl	113
8.7.1	Hittorfzelle	113
8.7.2	Messzelle für die Methode nach Bruce, Vincent ^[81] und Xu, Farrington ^[78]	116
8.8	Messzellen zur Bestimmung von Leitfähigkeiten mittels Impedanzspektroskopie	119
9.	Die elektrochemischen Messungen	123
9.1	Lithiumborate und Lithiumphosphate	123
9.1.1	Elektrochemisches Verhalten an Platin	123

9.1.2 Korrelation zwischen den HOMO-Energien und den Oxidationspotentialen E_{OX} der untersuchten Salze	129
9.1.3 Leitfähigkeitsmessungen	131
9.2 Polymer-Gelelektrolyte	132
9.2.1 Präparation von Polymer-Gelelektrolyten	132
9.2.2 Leitfähigkeitsmessungen an ungelärten Polymer-Gelansätzen	134
9.2.3 Leitfähigkeitsmessungen an gelärten Polymer-Gelelektrolyten	135
9.2.4 Bestimmung der Überföhrungszahl nach der Methode von Bruce, Vincent und Xu, Farrington	147
10. Zusammenfassung	152
11. Anhang	155
11.1 Physikalische Konstanten, Größen und Symbole	155
11.2 Abkürzungen und Akronyme	157
11.3 Abbildungsverzeichnis	158
11.4 Tabellenverzeichnis	161
12. Literaturverzeichnis	162

1. Einleitung

„Modern, attraktiv und benutzerfreundlich - das Nokia 2100 Mobiltelefon ist klein und liegt gut in der Hand. Mit seinem klaren Tastaturlayout, den praktischen Funktionen und einer großen Auswahl an farbigen Xpress-on™ Covern macht mobiles Telefonieren einfach Spaß...“^[1]

Informationen dieser Art findet man derzeit auf fast jeder Homepage von Mobiltelefonherstellern. Neueste Handys mit zahlreichen Features, wie beispielsweise Farbdisplays, integrierter Digitalkamera oder mp3-Player, erfordern leistungsfähige Energiespeichermedien, die mit den steigenden Anforderungen der Elektronik Schritt halten können.

Im Bereich der Consumerelectronic stellt die zunehmende Miniaturisierung der Geräte und die von den Verbrauchern geforderte längere Betriebsdauer die Batterieforschung vor große Hürden.

Neben dem Batteriemarkt für portable Elektronik eröffnet sich mit der Elektrotraktion im Straßenverkehr ein weiterer Bereich für den Einsatz von modernen Energiespeichermedien.

Ein Grundstein dafür wurde im letzten Jahrzehnt mit der Lithium-Ionen-Batterie gelegt.

Zwölf Jahre sind vergangen, seit Sony 1991 die erste kommerzielle Lithium-Ionen-Batterie auf den Markt gebracht hat. Seit ihrer Einführung unterlag diese einigen grundlegenden Änderungen.^[2]

Mittlerweile wird weltweit mit Lithium-Ionen-Batterien ein Umsatz von mehr als 3,6 Milliarden US-Dollar (Jahr 2002) erzielt. Nach Prognosen wird in diesem Jahr die Schwelle von 4 Milliarden Dollar überschritten.^[2]

Größe, Gewicht und Betriebsdauer batteriebetriebener Geräte hängen von den Spannungsquellen ab. Die Lithium-Ionen-Technologie überragt in diesen Bereichen die herkömmlichen Systeme. Daher werden Lithium-Ionen-Batterien nach und nach Zellen geringerer Energiedichte wie Nickel-Cadmium- und Nickel-Metallhydrid-Zellen in vielen Anwendungen verdrängen. Augenblicklich liegen für Lithium-Ionen-Zellen die erreichbaren spezifischen Energiedichten in der Praxis im Bereich von $150 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, die spezifischen Leistungsdichten betragen je nach Entladezeit bis zu $200 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$. Werte, die um das Vier- bis Fünffache höher liegen, als die von klassischen Nickel-Cadmium-Akkumulatoren.^[3]

Es ist also möglich, leichte und sehr kompakte Energiespeichermedien zu konstruieren, wenn man sich der Lithium-Ionen-Technologie bedient.

Das Funktionsprinzip einer solchen Batterie wird in einem vereinfachten, übersichtlichen Schema (Abbildung 1) gezeigt, hier der Entladevorgang.

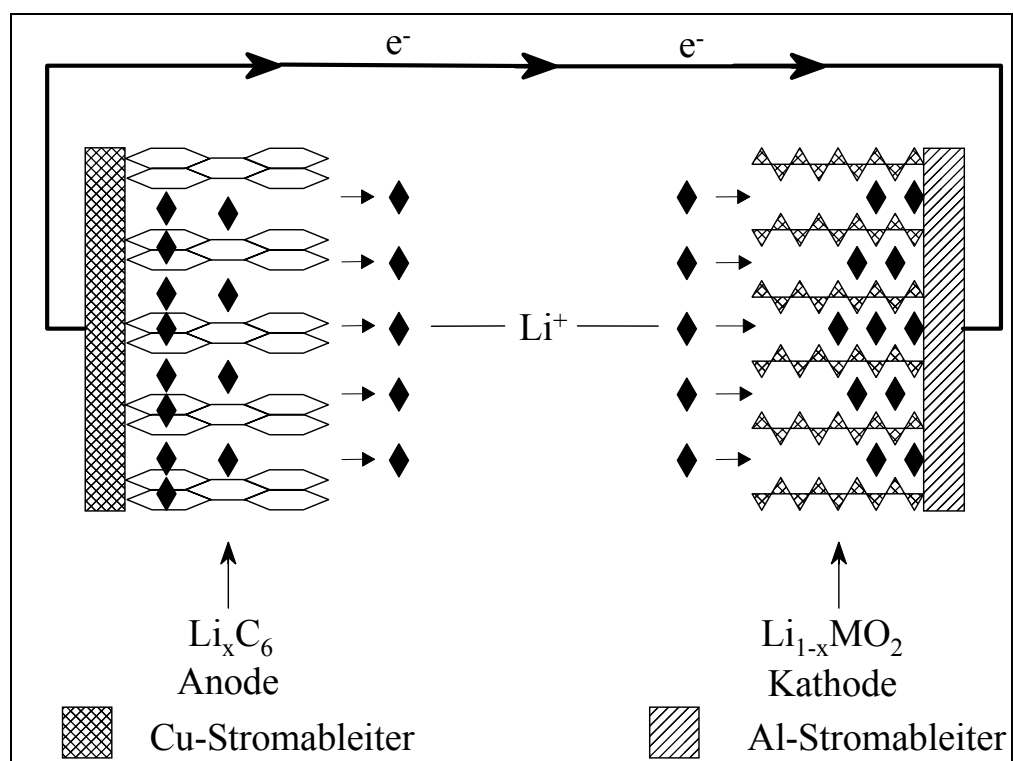


Abbildung 1: Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle (schematisch)

Beim Lade- bzw. Entladevorgang werden Lithiumionen zwischen der Anode und der Kathode verschoben. Die Lithiumionen besetzen einen Platz im „Wirtsgitter“ und haben damit ein gewisses chemisches Potential, je nachdem in welcher Elektrode sie sich befinden. Daher spannt sich zwischen beiden Elektroden ein Potentialfenster auf, welches zu einem Potentialgefälle führt. Dieses Potentialgefälle kann in Form von Spannung an den Batteriepolen abgegriffen werden. Die üblicherweise verwendeten Elektrodenmaterialien sind für Anoden in der Regel Kohlenstoff (0.1-0.5 V vs. Li/Li^+)^[4] und für Kathoden Lithium-Übergangsmetalloxide oder Spinelle (3.0-4.3 V vs. Li/Li^+)^[5]. Beide Elektroden sind durch einen Kunststoffseparator, der mit dem Elektrolyten getränkt ist, voneinander getrennt. Auf die einzelnen Batterie-Bausteine wird ausführlich in Kapitel 2 eingegangen. In diesem Potentialfenster, welches bei Lithium-Ionen-Batterien über 4 Volt gegenüber Lithium betragen kann, muss der Elektrolyt elektrochemisch stabil sein. Neben der elektrochemischen Stabilität muss der Elektrolyt zudem gut leitfähig, thermisch belastbar, ungiftig und schwer entflammbar sein. Wässrige Elektrolyte zeigen zwar sehr hohe Leitfähigkeiten, können aber nicht die elektrochemische Stabilität, die durch das Potentialfenster vorgegeben ist, erreichen und scheiden daher aus. Elektrolyte mit organischen Lösungsmittelmischungen aus Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Diethylcarbonat oder Dimethylcarbonat haben sich bewährt. Leider besitzen organische Elektrolyte eine deutlich geringere Leitfähigkeit als wässrige. Dieser Nachteil kann durch den Einsatz von Elektroden mit großen Oberflächen und die Minimierung des Elektrodenabstands partiell kompensiert werden. Der in kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien verwendete Standardelektrolyt ist Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) in organischen Carbonaten. Dieser Elektrolyt hat ein großes Potentialfenster von 5,1 V gegen Li/Li^+ und eine hohe Leitfähigkeit von mehr als $10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur.^[6] Leider ist LiPF_6 nur begrenzt thermisch stabil und zersetzt sich im Falle einer Hydrolyse unter Abgabe von Fluorwasserstoff HF, welches andere Zellbausteine zerstören kann. Aus diesen Gründen ist die Suche nach neuen Leitsalzen und Lösungsmitteln, die künftigen Ansprüchen genügen sollen, ein erklärtes Ziel.

Wie eingangs erwähnt, ist der Einsatz von Lithium-Ionen-Zellen auch in der Elektromotoren attraktiv. Ford ist es gelungen, einen Kleinwagen, den *eKa*, vollständig mit Lithium-Ionen-Zellen zu betreiben.^[7] Insgesamt 280 kg Lithium-Ionen-Batterien der Firma *SAFT* wurden in dem Fahrzeug verbaut. Nach Herstellerangaben beträgt die Reichweite einer Ladung bis zu 150 km. Nach vollständiger Entladung können die Batterien an einer

üblichen Haushaltssteckdose innerhalb von zehn Stunden wiederaufgeladen werden. Der Hersteller verspricht mehr als 1000 vollständige Ladezyklen.

Ein weitere Möglichkeit des Einsatzes alternativer Energiespeichermedien in der Elektrotraktion ist die Kombination eines Verbrennungsmotors mit einer Hochenergiebatterie. *Toyota* hat mit seinem Kompaktwagen *Prius* das weltweit erste Serienfahrzeug in seinem Programm, das die Vorteile eines Verbrennungsmotors mit den Vorteilen eines Elektroantriebs koppelt. Solche Fahrzeugtypen nennt man „Hybride“. Es kann bei Bedarf elektrisch gefahren werden, zum Beispiel im Stadtverkehr; auf der Autobahn übernimmt der Verbrennungsmotor den Antrieb und lädt gleichzeitig die Batterie wieder auf. Der hier eingesetzte elektrochemische Energiespeicher ist eine Nickel-Metallhydrid-Batterie.^[8]

Nickel-Metallhydrid-Batterien (NiMH) zeichnen sich durch spezifische Energien im Bereich von $80 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, kurzzeitige Leistungen von bis zu $800 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ und einer sehr hohen Anzahl von Ladezyklen (> 2000) aus.^[9] NiMH-Batterien können auf dem selben Raum rund doppelt soviel Energie bereithalten wie Nickel-Cadmium-Batterien (NiCd). Ferner tritt bei NiMH-Zellen im Gegensatz zu NiCd-Zellen der Memory-Effekt nur in abgeschwächter Form auf. Unter Memory-Effekt versteht man den Kapazitätsverlust, der sich bei unvollständiger Entladung und anschließender Wiederaufladung ergibt.

Durch Kombination von Hochenergiebatterien, welche ihre Leistung nur langsam abgeben können, mit Energiespeichern, die ihre Leistung sehr schnell abgeben, aber auch wieder aufnehmen können, lassen sich vor allem im Bereich Elektrotraktion höchst effiziente Systeme zusammenstellen.

Energiespeicher, die letztere Anforderung (hohe Leistungsdichte) erfüllen können, sind Kondensatoren. Die neuesten Innovationen wurden im Bereich der Superkondensatoren gemacht. Das Prinzip solcher Superkondensatoren, welche auch „Supercapacitors“ oder Doppelschichtkondensatoren genannt werden, beruht auf der Speicherung von Ladung in einer Doppelschicht an der Oberfläche von Elektroden bzw. an der Grenzfläche der Elektrolytlösungen, wenn Gleichspannung angelegt wird. Die Elektroden sind in der Regel polarisierbare Kohlenstoffelektroden mit sehr großen Oberflächen ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$), auf die Aluminium als Stromableiter aufgedampft ist.^[10] Die Elektroden sind durch einen mit Elektrolyt getränkten Separator voneinander getrennt. Als Elektrolyte werden Lösungen aus Tetraalkylammoniumsalzen und Mischungen organischer Lösungsmittel verwendet. Ein Standardelektrolyt ist beispielsweise Tetraethylammonium-tetrafluoroborat TEABF_4 in Acetonitril.^[11] Die Energiedichten von Superkondensatoren erreichen heute fast

50 Wh kg⁻¹ und Leistungsdichten von bis zu 35 kW·kg⁻¹.^{[12],[13]} In Kombination mit einem Verbrennungs- oder Elektromotor, der durch eine Hochenergiebatterie betrieben wird, können diese Kondensatoren die anfallende Bremsenergie sehr schnell und annähernd verlustfrei aufnehmen und bei Bedarf beim Beschleunigen wieder abgeben.^[14]

Ein weiteres Forschungsgebiet im Bereich der Energiespeicherung sind die Brennstoffzellen. Diese könnten als zentraler Lieferant Wohnsiedlungen mit Energie versorgen und im Rahmen der bereits angesprochenen Elektrotraktion den Otto- oder Dieselmotor ersetzen und somit einen wichtigen Beitrag in Ressourcenschonung und Umweltschutz leisten.

Durch geeignete Kombination aller vorgestellten Energiespeichermedien kann das gewünschte Einsatzziel erreicht und den jeweiligen Bedürfnissen angepasst werden. Letztlich hängt aber die Leistungsfähigkeit und der vorgesehene Einsatzbereich von elektrochemischen Speichersystemen vor allem von den verwendeten Elektrolytlösungen ab. Die Suche und Optimierung von Elektrolytsystemen, die sich auf die unzureichende thermische Stabilität von LiPF₆ begründet, ist ein Ziel dieser Arbeit.

2. Lithium-Hochenergiebatterien - Elektrolyte

Der aktuelle Stand der Technik im Bereich elektrochemischer Energiespeicherung ist im Kapitel 1 vorgestellt worden. Dieses Kapitel behandelt die Entwicklung sekundärer Lithium-Ionen-Batterien und ihrer Komponenten, die physikalischen Grundlagen, sowie Ansatzpunkte zur Optimierung der Technologien.

2.1 Physikalische Grundlagen und Definitionen

Eine elektrochemische Zelle, die als Stromquelle dient, heißt galvanische Zelle^[15]. Das Prinzip einer galvanischen Zelle besteht in der Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie durch gekoppelte, räumlich voneinander getrennte Reaktionen. Diese Reaktionen heißen Halbzellenreaktionen. An der Anode findet die Oxidation, an der Kathode die Reduktion statt, sobald ein externer Stromkreis geschlossen wird. Sind beide Halbzellenreaktionen reversibel, so spricht man von einem Sekundärelement. Ist eine Halbzellenreaktion irreversibel, liegt eine primäre Zelle vor.

Kurz gesagt: Sekundäre Zellen lassen sich wieder aufladen, primäre Zellen hingegen nicht.

Eine ideale sekundäre Zelle lässt sich beliebig oft laden und entladen, ohne dass Verluste auftreten, d.h. die Halbzellenreaktionen sind vollständig reversibel. Tatsächlich kommt es zu unerwünschten Nebenreaktionen, die zu Energieverlusten führen. Die Abscheidcharakteristik des Lithiums in organischen Lösungsmitteln sei hier als Beispiel angeführt.

Lithium scheidet sich beim Zyklieren nicht glatt und regelmäßig auf Elektroden ab, sondern dendritisch. Die Form der Dendriten erinnert an „Blumenkohlröschen“, welche beim Entladen als inaktives Lithium von der Elektrode abfallen und somit verloren gehen^[16].

Weitere Verluste ergeben sich aufgrund von Strukturumwandlungen und Korrosionsreaktionen an den Elektroden oder Stromableitern, sowie in der Elektrolytlösung durch hohe Innenwiderstände infolge zu geringer Leitfähigkeiten.

Man spricht von Hochenergie-Batterien bei sekundären Batterien, wenn die Energiedichte den Wert von 25 Wh kg⁻¹ übersteigt.^[17] Hohe Energiedichten können durch Kombination von Anoden- und Kathodenmaterialien mit hohen spezifischen Ladungsdichten (Ah kg⁻¹) und großen Gibbschen Reaktionsenergien $\Delta_R G$ (kJ mol⁻¹) der korrespondierenden Zellreaktionen erreicht werden. Der Zusammenhang zwischen $\Delta_R G$ und dem reversiblen Gleichgewichtspotential E_{eq} der Zellreaktion ($p, T = \text{konstant}$) wird durch Gleichung (1) wiedergegeben:

$$\Delta_R G(\lambda) d\lambda = -nFE_{eq}(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

mit:

$$\Delta_R G(\lambda) = \sum_{\alpha=1}^v \sum_{i=1}^k \omega_i \mu_i^{(\alpha)}(\lambda) \quad (2)$$

α ist der Index der Phasen 1...v, i der Index der Komponenten 1...k. ω_i ist der stöchiometrische Koeffizient der Komponente Y_i in der heterogenen Zellreaktion:

$$\sum_{\alpha=1}^v \sum_{i=1}^k \omega_i Y_i^{(\alpha)} = 0 \quad (3)$$

λ ist die Reaktionslaufzahl, definiert als $dn_i = \omega_i d\lambda$ mit dn_i als Änderung der Molzahl der Komponente Y_i . F ist die Faraday-Konstante, μ_i das chemische Potential der Komponente Y_i in der Phase α , $\mu_i^{\circ(\alpha)}$ das Bezugspotential, $a_i^{(\alpha)}$ die Aktivität der Komponente Y_i in der Phase α :

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{\circ(\alpha)} + RT \ln a_i^{(\alpha)} \quad (4)$$

Die maximal erreichbare elektrische Energiemenge $\Delta_R G$ einer reversiblen, elektrochemischen Zelle erhält man aus den Gleichungen (1), (2) und (4):

$$\Delta_R G = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \Delta_R G(\lambda) d\lambda = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \sum_{\alpha=1}^v \sum_{i=1}^k \omega_i \mu_i^{\circ(\alpha)}(\lambda) d\lambda = -nF \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} E_{eq}(\lambda) d\lambda \quad (5)$$

$$\Delta_R G = -nFE_{Zelle} \quad (6)$$

E_{Zelle} ist die *EMK* der Zelle, welche als Ruheklemmenspannung stromlos gemessen werden kann. Um $\Delta_R G_{max}$ zu bestimmen, muss die Abhängigkeit der Ruheklemmenspannung vom Entladungszustand der Zelle bekannt sein.

Für die *Gibbsche Standardreaktionsenergie* $\Delta_R G^\circ$ gilt:

$$\Delta_R G^\circ = \sum_{\alpha=1}^v \sum_{i=1}^k \omega_i \mu_i^{\circ(\alpha)} = -nFE_0 \quad (7)$$

E_0 ist die *Standard-EMK* der Zelle, welche aus Tabellenwerken entnommen werden kann. Die für Halbzellenreaktionen tabellierten *Normalpotentiale* E_0 erlauben die schnelle Bestimmung der *Standard-EMK* nach der Stockholm-Konvention^[18]:

$$E_0 = E_0^{\text{Reduktion}} - E_0^{\text{Oxidation}} \quad (8)$$

Die *Ruheklemmenspannung* E_{Zelle} ist temperaturabhängig und experimentell bestimmbar. Der Temperaturkoeffizient ergibt sich aus (7) und (9) :

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S \quad (9)$$

zu (10):

$$\left(\frac{\partial E_{Zelle}}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{nF} \Delta_R S \quad (10)$$

$\Delta_R S$ ist die *Reaktionsentropie* der Zellreaktion bei konstantem Druck und konstanter Temperatur.

Damit gilt für die *Reaktionsenthalpie* $\Delta_R H$:

$$\Delta_R H = -nF \left[E_{Zelle} - T \left(\frac{\partial E_{Zelle}}{\partial T} \right)_p \right] \quad (11)$$

Die in der Praxis bei Belastung gemessenen Klemmenspannungen weichen von den berechneten Ruheklemmenspannungen ab. Der Grund dafür sind Überspannungseffekte (wirksam bei $I > 0$).

Die häufigsten Überspannungsarten sind die Durchtritts-, Diffusions-, Reaktions- und Kristallisationsüberspannung. Die Summe der auftretenden Überspannungen sollte möglichst klein gehalten werden.

Eine weitere Möglichkeit, hohe Energiedichten in Sekundärzellen zu erreichen, ist die Verwendung von Elektrodenmaterialien mit hohen Kapazitäten.

Die theoretischen Kapazitäten der einzelnen Elektroden C_{Anode} und $C_{Kathode}$ errechnen sich nach dem Faradayschen Gesetz:

$$C_{Anode} = \frac{F m_{Anode}}{M_{Anode}} z_{Anode} \quad (12)$$

$$C_{Kathode} = \frac{F m_{Kathode}}{M_{Kathode}} z_{Kathode} \quad (13)$$

Hierbei ist m_i die Masse, M_i die Molmasse und z_i die stöchiometrischen Koeffizienten des Elektrodenmaterials.

Unter der Voraussetzung, dass beide Elektrodenmaterialien im Verhältnis ihrer Äquivalentmolmassen M_{Anode}/z_{Anode} bzw. $M_{Kathode}/z_{Kathode}$ eingesetzt werden, erhält man für die *Zellkapazität* C_{Zelle} Gleichung (14):

$$C_{Zelle} = \frac{C_{Anode} C_{Kathode}}{C_{Anode} + C_{Kathode}} \quad (14)$$

Damit ergibt sich die *theoretische Energiedichte* $D_{E, Zelle}$:

$$D_{E, Zelle} = C_{Zelle} E_{Zelle} \quad (15)$$

Die reale spezifische Energiedichte $D_{E, \text{Zelle}(\text{real})}$ berücksichtigt zusätzlich die Masse des Elektrolyten, des Stromableiters und des Separators (Σm):

$$D_{E, \text{Zelle}(\text{real})} = \frac{nF}{\sum z_i m_i + \sum m} E_{\text{Zelle}} \quad (16)$$

Damit wird verständlich, dass selbst optimierte, reale Systeme nur 25-33% der theoretischen Energiedichten erreichen.

2.2 Elektrodenmaterialien

Wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien mit Interkalationsverbindungen als Kathodenmaterial und metallischem Lithium als Anodenmaterial wurden im vergangenen Jahrzehnt intensiv untersucht. Die Kommerzialisierung dieses Batterieprinzips konnte sich aufgrund von sicherheitsrelevanten Aspekten nicht durchsetzen. Das Lithiummetall wurde daher durch Lithium-Interkalationsverbindungen, in der Regel Kohlenstoff, ersetzt.

2.2.1 Kathodenmaterialien

Geeignete Kathodenmaterialien sind lithiierte Übergangsmetalloxide, von denen einige Schichtstrukturen aufbauen, andere kristallisieren in einem dreidimensionalen Netzwerk. Neueste Entwicklungen im Batteriesektor zeigen, dass die Verbindungen, die ein dreidimensionales Netzwerk bilden, die wohl vielversprechendsten Kathodenmaterialien sind. Generell zeigen dreidimensional kristallisierte Strukturen eine höhere elektrochemische Stabilität als zweidimensionale. Die Diffusion von Lithiumionen in einem zweidimensionalen Netzwerk (Interkalation) ist jedoch schneller als in dreidimensionalen Insertionsverbindungen^[19].

Tabelle 1 zeigt Beispiele von Diffusionskoeffizienten für Lithiumionen D_{Li^+} in lithiierten Übergangs-Metalloxiden.

Übergangsmetalloxid	Struktur	Diffusionskoeffizient D_{Li^+} [$cm \cdot s^{-2}$]	Literatur
$Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$	2D-Schichten	$2 \cdot 10^{-7}$	[20]
$Li_{1-x}CoO_2$	2D-Schichten	$5 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-9}$	[21]
$Li_{1-x}Mn_2O_4$	3D-Schichten	$10^{-9} - 10^{-11}$	[22]

Tabelle 1: Diffusionskoeffizienten von Li^+ in Kathodenmaterialien

Zweidimensionale Schichtbildner sind beispielsweise $LiCoO_2$ und $LiNiO_2$; beide zeigen jeweils eine hohe theoretische Kapazität von $274 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$.^[23] $LiTiS_2$ ist auch ein Schichtbildner, bei dem sich die gespeicherte Kapazität fast zu 100 % ausnutzen lässt, aber nur ein relativ geringes Potential gegen Li/Li^+ und somit eine geringe Energiedichte besitzt.^[24]

Zu den dreidimensionalen Verbindungen gehören lithiierte Übergangsmetalloxide, die in der 3D-Spinellstruktur (allgemein: LiM_2O_4) kristallisieren. Ein Vertreter dieser Klasse ist $LiMn_2O_4$, dem auch die größten Perspektiven eingeräumt werden. $LiMn_2O_4$ hat eine theoretische Kapazität von $148 \text{ mAh} \cdot \text{kg}^{-1}$.^[25]

Die Nachteile der geringeren theoretischen Kapazität von $LiMn_2O_4$ im Vergleich zu den Kobalt- und Nickeloxiden werden durch die bessere Verfügbarkeit, die günstigeren Anschaffungskosten für Mangan und die geringere Toxizität ausgeglichen. Für einen günstigeren Produktionsablauf der Lithium-Interkalationsverbindungen empfiehlt sich ebenso $LiMn_2O_4$, das die Synthese von luftstabilen, lithiumreichen Formen erlaubt.

Demgegenüber sind von $LiNiO_2$ und $LiCoO_2$ keine luftstabilen, lithiumreichen Formen bekannt.^[26]

Das Kathodenmaterial wird in Pulverform mit einem Binder auf eine Aluminiumfolie als Träger, die gleichzeitig Stromableiter ist, aufgebracht.

2.2.2 Anodenmaterialien

Der Einsatz von massivem Lithium als Anodenmaterial erlaubt wegen des stark negativen Normalpotentials und der geringen Dichte des Metalls den Bau von Batterien mit sehr hohen spezifischen Energiedichten. Wie oben schon erwähnt, zeigt metallisches Lithium

neben sicherheitstechnischen auch elektrochemische Unzulänglichkeiten. Probleme bei der Wiederaufladbarkeit, wie Korrosion und Dendritenbildung während des Zyklisierens, führen zu Materialverlusten, hohem Kurzschlussrisiko, ungenügender Ladungseffizienz und Zyklenlebensdauer.

Ein weiteres Problem dieser Zellen ist der niedrige Schmelzpunkt des Lithiummetalls von 180 °C, das nach Schmelzen in direkten Kontakt zum Kathodenmaterial kommt und dann explosionsartig reagieren kann.

Die genannten Probleme lassen sich durch den Einsatz von Lithiumspeichermaterialien verringern.

Die in Lithium-Ionen-Zellen für Anoden verwendeten aktiven Materialien sind üblicherweise Li^+ -Interkalationsverbindungen, welche Lithiumkationen in geeigneten Gitterplätzen im Wirtsmaterial speichern können. Die jeweiligen ladungskompensierenden Elektronen sind dabei die redoxaktive Spezies und nicht die Lithiumionen^[27].

Der Durchbruch auf der Suche nach neuen Anodenmaterialien kam mit den Lithium-Kohlenstoff-Interkalationselektroden.

Diese können Lithium nach folgendem Schema (17) reversibel ein- und auslagern:



Man unterscheidet zwischen „Softcarbones“ und „Hardcarbones“.

Sogenannte „Softcarbones“ sind graphitische Kohlenstoffe; sie sind kostengünstig und haben ein geringes Anodenpotential^[28]. Diese Kohlenstoffmodifikationen haben im Idealfall die Struktur von Graphit (hexagonaler Graphit: Schichtfolge ABA, Schichtabstand: 0.335 nm)^[29]. In diese Struktur können parallel zu den Graphitschichten Lithiumionen ein- und ausgelagert werden, wobei sich die Schichtfolge zu AAA ändert und der Schichtabstand aufgeweitet wird. Vom elektrochemischen Standpunkt betrachtet, entspricht die Einlagerung eines Lithiumatoms in hochgeordneten Graphit einem Charge-Transfer-Prozess. Das 2s-Elektron des Lithiums wird auf einen C_6 -Ring übertragen. Damit wird Li formal zu $\text{Li}^{\delta+}$ und C_6 zu $\text{C}_6^{\delta-}$. Aufgrund der Coulombabstoßung kommt es zur Anordnung der Lithiumatome in hexagonaler Struktur und damit zur Bildung der Schichtfolge AAA und der daraus resultierenden Schichtaufweitung. Man erhält für lithiierten Graphit daher die Grenzstöchiometrie LiC_6 mit einer theoretischen Ladungskapazität von $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

„Hardcarbones“ sind nicht-graphitische Kohlenstoffe, die sich durch hoch ungeordnete Strukturelemente auszeichnen, d.h. durch Elemente ohne kristallographische Ordnung und durch amorphe Bereiche. Diese Materialien erreichen höhere Kapazitäten als LiC_6 .^[28]

Die höchsten spezifischen Kapazitäten können mit Metalllegierungen Li_xM ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Si}, \text{In}$) erzielt werden. So erreicht $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ im Vergleich zu LiC_6 annähernd die doppelte Kapazität von $710 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.^[3]

In der Praxis zeigt sich jedoch, dass durch die Lithiuminsertion Volumendeformationen von bis zu 300 % beobachtet wurden, was auf Dauer zur Zerstörung des Elektrodenmaterials führen kann. Dieses Problem trifft in abgeschwächter Form auch auf lithiiertem Graphit zu. Lithiumionen in organischen Solventien liegen solvatisiert vor, so dass es zur Insertion solvatisierter Lithiumionen kommen kann. Dadurch wird der Abstand zwischen den C_6 -Schichten und damit das Volumen vergrößert^[24]. Vermindert werden kann das Problem durch Lösungsmittel, deren Reduktionsprodukte eine desolvatisierende Deckschicht bilden oder durch die Verwendung von „Hardcarbones“.

Das Anodenmaterial wird pastenförmig auf eine Kupferfolie als Träger und Stromableiter aufgebracht.

Im Jahr 1996 wurde von der Firma *Fujifilm Celltec* ein neuartiges Anodenmaterial entwickelt. Die wesentliche Neuerung besteht aus der Verwendung einer Komposit-Oxid-anode auf der Basis von Zinn anstelle des Kohlenstoffs („*amorphous tin-based composite oxide*“ = *ATCO*). Dieses Elektrodenmaterial wird in der *STALION*-Zelle eingesetzt. Man erreicht damit deutlich höhere spezifische Energien als die Konkurrenz. Die spezifische Kapazität von *ATCO* ist mit mehr als $600 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ rund doppelt so groß wie die des lithiierten Graphits LiC_6 .^[27]

2.3 Elektrolyte

Unter dem Begriff „Elektrolyt“ versteht man in der Technik ionisch leitende Flüssigkeiten oder Feststoffe mit verschwindend kleiner elektronischer Leitfähigkeit. Die Gruppe der flüssigen Elektrolyte beinhaltet neben den klassischen wässrigen und nicht-wässrigen Systemen auch Ionische Fluide. Feste Elektrolyte teilen sich in anorganische Festkörper und organische Polymere mit ionensolvatisierenden Gruppen auf. Ionische Fluide werden ebenso in diesem Kapitel behandelt.

Wiederaufladbare Lithium-Ionen-Zellen stellen extreme Anforderungen an den Elektrolyten (Tabelle 2). Daher ist die Weiterentwicklung leistungsfähiger Elektrolyte für einen erfolgreichen Fortschritt der sekundären Lithiumbatterien unerlässlich.

Aufgrund der hohen Potentialdifferenz in Lithium-Ionen-Batterien werden ausschließlich nicht-wässrige Elektrolytlösungen mit aprotischen Solventien eingesetzt.

- Thermische Stabilität ohne Zersetzung des Elektrolyten
- Chemische und elektrochemische Stabilität gegenüber den Zellbauteilen
- Hohe Leitfähigkeit über einen großen Temperaturbereich
- Niedrige Dampfdrücke und hohe Flammpunkte der eingesetzten Lösungsmittel
- Geringe Toxizität
- Ökologische Unbedenklichkeit
- Geringe Produktionskosten

Tabelle 2: Anforderungen an den Elektrolyten

2.3.1 Flüssige Elektrolyte

2.3.1.1 Lösungsmittel

Eine hohe thermische, chemische und elektrochemische Stabilität gegenüber allen Zellbestandteilen ist nur eine der Grundvoraussetzungen für Lösungsmittel bezüglich ihrer Verwendbarkeit in Lithium-Ionen-Batterien. Aufgrund des hohen Anforderungsprofils ist es offensichtlich schwierig, alle Kriterien zu erfüllen.

Niedrige Dampfdrücke lassen sich durch den Einsatz hochviskoser Lösungsmittel wie Propylencarbonat PC erreichen. Die steigende Viskosität führt aber zu einer geringeren Ionenbeweglichkeit und damit zu einer geringeren Leitfähigkeit.

Die Leitfähigkeit ist eine Größe, die für die Anwendung optimiert werden muss, da sie den Innenwiderstand der Batterie entscheidend bestimmt und damit die erreichbare Leistung der Batterie begrenzt.

Um hohe Ionenbeweglichkeiten zu ermöglichen, müssen Lösungsmittel oder Lösungsmittelmischungen eingesetzt werden, die selbst eine hohe Dielektrizitätszahl (DK) ϵ aufweisen und gleichzeitig eine niedrige Viskosität η besitzen. Diese Zielvorgabe kann kein einzelnes Lösungsmittel, mit Ausnahme der Nitrile, erfüllen. Nitrile wie Acetonitril sind aber wegen ihrer Reaktivität gegenüber Lithium und ihrer Toxizität bzw. der Toxizität ihrer Zersetzungsprodukte unbrauchbar.

Abhilfe können Lösungsmittelmischungen schaffen, die sich aus Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätszahl DK, niedriger Viskosität η und Lösungsmitteln aus dem hochviskosen Bereich mit hohen Dielektrizitätszahlen zusammensetzen^[30]. Dadurch entstehen Elektrolytsysteme, die in ihrer Leitfähigkeit den Systemen, welche nur aus einem Lösungsmittel bestehen, überlegen sind^[31].

Als Komponenten mit hoher Dielektrizitätszahl und hoher Viskosität werden vor allem zyklische, organische Carbonate wie Ethylen-(EC) und Propylencarbonat (PC) eingesetzt, die zudem hohe Siede- und Flammpunkte besitzen.

Die offenkettigen Vertreter der Carbonate, Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Ethylmethylcarbonat (EMC) stellen die niedrigviskosen und niedrig-DK Lösungsmittel dar. Diese Substanzklasse ist heute der Standard für niedrigviskose Lösungsmittel.

Deren niedrige Toxizität und deutlich höhere anodische Stabilität waren der Grund für die Verdrängung der zuvor verwendeten Ether wie Dimethoxyethan (DME), Tetrahydrofuran (THF) oder 1,3-Dioxolan (DIOX).

Einen Überblick über die wichtigsten eingesetzten Batterielösungsmittel mit ihren physikalischen Daten gibt Tabelle 3 wieder. Die Abkürzungen sind im Anhang 11 erklärt.

Lösungsmittel	Schmelzpunkt /°C	Siedepunkt/°C	Viskosität /cP	Dichte /kg·dm ⁻³	DK	Literatur
EC	36.4	238	1.90 (40°C)	1.321 (40°C)	90.4(40°C)	[31]
PC	-54.5	242	2.51	1.200	64.95	[31]
DMC	3	90	0.59	0.9764	3.12	[31]
DEC	-43	126.8	0.75	0.9693	2.82	[31]
EMC	-55	107	0.66	1.007	3.04	[31]
DME	-58	84.5	0.41	0.8612	7.08	[31]
THF	-108.5	66	0.46	0.8819	7.43	[31]
2-Me-THF	-137	79.9	0.47	0.8540	6.2	[31]
DIOX	-97.2	105	0.68	1.0647	7.6	[31]
AN	-48.8	81.6	0.341	0.7767	35.95	[31]

Tabelle 3: Physikalische Daten von Batterielösungsmitteln bei 25 °C

2.3.1.2 Leitsalze

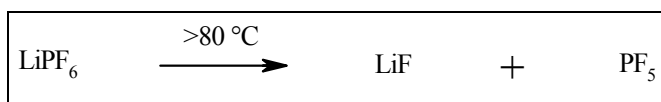
In Lithium-Ionen-Batterien werden bisher nur wenige Leitsalze, die alle noch eine Reihe von Unzulänglichkeiten aufweisen, eingesetzt. Ziel ist daher die Entwicklung neuer Leitsalze. Prinzipiell unterscheidet man zwischen anorganischen und organischen Leitsalzen.

2.3.1.2.1 Anorganische Leitsalze

In Primär- und Sekundärzellen werden seit langem anorganische Lithiumsalze erfolgreich eingesetzt. Diese Salze enthalten koordinativ abgesättigte Anionen wie ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- und AsF_6^- . Allen Salzen ist ihre gute elektrochemische Stabilität gemein, eine der Grundvoraussetzungen für den Einsatz mit hochoxidierenden Kathodenmaterialien. Ein jedes dieser Salze bringt jedoch entscheidende Nachteile mit sich:

- LiClO_4 – Mischungen mit Ethern neigen bei Überladung der Batteriezelle zur Explosion.^[32]
- LiAsF_6 und seine Zersetzungsprodukte sind toxisch. Ein Zersetzungsprodukt AsF_5 , welches an metallischem Lithium entsteht, initiiert die Polymerisation von zyklischen Ethern. Das Salz ist thermisch relativ stabil, aus umweltpolitischer Sicht jedoch nicht einsatzfähig.^[32]
- LiBF_4 besitzt in den meisten organischen Lösungsmitteln nur eine geringe Leitfähigkeit. Ferner kann es sich unter Abspaltung von BF_3 zersetzen. BF_3 ist wie AsF_5 eine starke Lewisäure mit denselben Folgen für das Lösungsmittel.^[32]
- LiPF_6 ist thermisch instabil. Es zersetzt sich als Festkörper bereits ab 30 °C und ist als gelöster Elektrolyt bis maximal 80 °C einsetzbar. Ebenso wie LiAsF_6 und LiBF_4 ist LiPF_6 hydrolyseempfindlich und dessen Hydrolyseprodukt PF_5 initiiert ebenso die Polymerisation von Ethern. Zudem entsteht Lithiumfluorid, siehe Abbildung (2), welches mit zyklischen Carbonaten eine blockierende Deckschicht auf der Elektrode bildet. Der Widerstand dieser Deckschicht liegt für das System $\text{Li/LiPF}_6/\text{PC}$ ($1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) im Bereich von $1\text{-}5\cdot 10^{-10} \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$.^[33] Schließlich greift HF das Kathodenmaterial an.

- LiPF_6 kann wie LiAsF_6 in einer stark exothermen Reaktion ($1600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[34] bei höheren Temperaturen wie mit Lithium auch mit lithiiertem Kohlenstoff reagieren (Abbildung 2).

Abbildung 2: Thermische Zersetzung von LiPF_6

Trotz der obengenannten Probleme ist Lithiumhexafluorophosphat LiPF_6 heutzutage immer noch das Standard-Leitsalz in Lithium-Ionen-Batterien mit flüssigen Elektrolyten.

2.3.1.2.2 Organische Lithiumsalze

Eine neue Forschungsrichtung in der Elektrolytentwicklung wurde mit der Einführung organischer Lithiumsalze eröffnet. Grundgedanke ist, durch die Verwendung großer Anionen mit einer weit über das Ion verschmierten Ladung Salze zu erhalten, welche eine geringe Gitterenergie und geringe Ion-Ion-Wechselwirkungen aufweisen^[35]. Solche Salze sollten demnach eine hohe Löslichkeit und eine damit verbundene gute Leitfähigkeit in organischen Solventien auch niedriger DK besitzen.

Die wichtigsten Anionenklassen sind:

- Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffanionen, welche mit perfluorierten Alkylsulfonylgruppen substituiert sind. Im folgenden Schema sind die wichtigsten Vertreter dieser Klassen abgebildet.

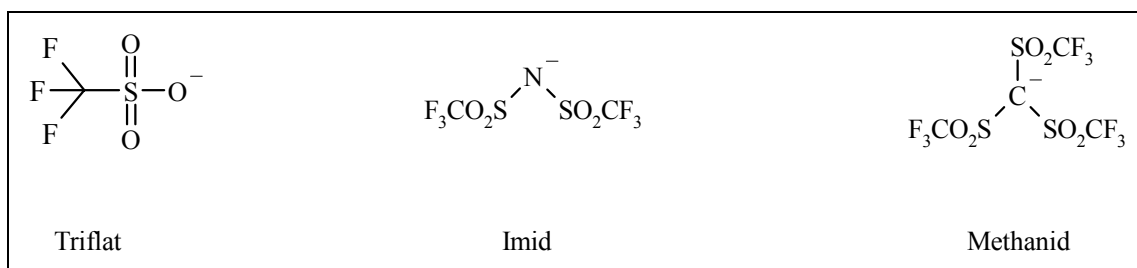


Abbildung 3: Anionenstrukturen von Perfluoralkylsulfonysalzen

Seit 1980 wird Lithiumtriflat von 3M vertrieben. Es besitzt eine hohe thermische Stabilität, aber jedoch nur eine geringe Leitfähigkeit ($3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 0.9 molal in EC/DEC (3:1) (30°C))^[36] aufgrund seiner sehr hohen Assoziationsneigung.^[37] Daher ist dieses Lithiumsalz als Leitsalz in sekundären Lithium-Ionen-Batterien ungeeignet.

Lithiumimid und Lithiummethanid haben eine zehnmal höhere Leitfähigkeit als Lithiumtriflat in den gängigen Lösungsmitteln^{[38],[39]}. Zudem sind alle drei Vertreter thermisch weitaus belastbarer (bis zu 300°C), das Oxidationslimit übertrifft sogar das von LiPF_6 .^[40] Ein entscheidender Nachteil bei Lithiumimid ist die Depassivierung von Aluminium, welches als Stromableiter in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt wird. Aus diesem Grund wird der Einsatz in Lithium-Ionen-Zellen bisher verhindert. Nach Dominey hingegen depassiviert Lithiummethanid Aluminium nicht.^[34]

- Tetraalkyl- und arylborate wie Tetrakis[4-(fluoromethyl)phenyl]-borat von *EXXON* oder Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]-borat von Kita et al..^[41] Letzteres hat nur eine geringe Leitfähigkeit, bedingt durch die sehr hohe Molmasse des Anions.
- Organische Chelatoboratkomplexe mit aliphatischen und aromatischen ortho-Diolen, ortho-Hydroxysäuren und ortho-Hydroxysulfonsäuren, welche erstmals in unserem Arbeitskreis synthetisiert wurden.^{[42],[43],[44],[45],[46],[47]} Diese Boratklasse wird in den folgenden Abschnitten ausführlich besprochen, daher sei sie hier nur erwähnt.
- Organische Chelatophosphatkomplexe, die in ihrem Aufbau denen der Borate ähneln. Erstmals dargestellt wurde das Tris[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']phosphat(1-)-Anion von Handa et al..^[48] Phosphatanionen werden ebenso in folgenden Abschnitten behandelt.
- Eine neue Gruppe fluorierter Borate als Zusatz für Elektrolytlösungen wurde von McBreen et al. veröffentlicht.^[49] Durch den Zusatz dieser Komponenten zu Elektrolytlösungen gelingt es, durch den Elektronenmangel am Bor selbst schwerlösliche Lithiumsalze wie Lithiumfluorid LiF in hohen Konzentrationen zu lösen. Solche Lösungen haben eine hohe Leitfähigkeit, die auf Komplexierungsgleichgewichte, wie sie Gilkerson^[50] beschrieben hat, zurückzuführen ist. Damit kann beispielsweise die Leitfähigkeit von Lithiumtrifluoracetat um das Vierfache gesteigert werden. Durch den Einsatz von fluorierten Liganden kann man diesen Effekt noch verstärken. Die anodische Grenze dieser Substanzen liegt im Bereich von bis zu 5 V gegen Lithium. In Abbildung (5) werden Beispiele dieser Substanzen gezeigt.

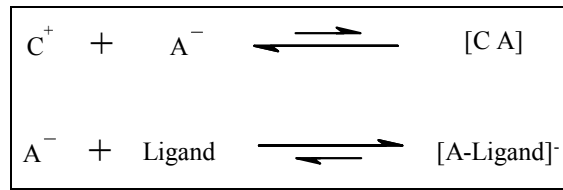


Abbildung 4: Komplexierungsgleichgewicht nach Gilkerson

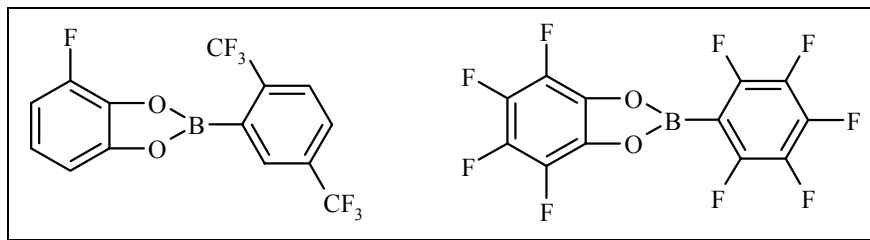


Abbildung 5: Strukturen fluorierter Borate als Akzeptoren für Fluoridionen

2.3.1.3 Ionische Fluide

Ionische Fluide stellen eine weitere Gruppe von flüssigen Elektrolyten dar. Ursprünglich wurden diese Substanzen „bei Raumtemperatur geschmolzene Salze“ (**room temperature molten salts**, RTMS) genannt. RTMS sind Flüssigkeiten, die vollständig aus Ionen bestehen und in der Lage sind, hohe Konzentrationen ionischer und nichtionischer Komponenten zu lösen. Heute bezeichnet man Salze bereits als Ionische Fluide, wenn deren Schmelzpunkt unterhalb von 80°C liegt.^[51] Ionische Fluide waren anfangs als Batterieelektrolyte gedacht, da sich diese gegenüber wässrigen Elektrolytlösungen wegen ihrer höheren elektrochemischen Stabilität und ihrer hohen Leitfähigkeit auszeichneten.

Zunächst beschränkte man sich auf Systeme aus AlCl_3 und Alkalimetallchloriden, die ein für Salze außergewöhnlich niedriges Eutektikum bilden ($\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ 113°C)^[52]. Das erste eigentlich bei Raumtemperatur geschmolzene Salz wurde durch Osteryoung et al. 1979 beschrieben und elektrochemisch charakterisiert^[53]. Bei diesem System handelt es sich um eine äquimolare Mischung aus AlCl_3 und 1-(1-Butyl)pyridiniumchlorid (Abbildung 6) mit einem Schmelzpunkt von 29 °C. Leider sind Alkylpyridin-Kationen chemisch und elektrochemisch leicht reduzierbar.

Resistentere Kationen sind Dialkylimidazolium-Kationen, welche von Wilkes et al. 1982 erstmals als RTMS eingesetzt wurden. Der Schmelzpunkt einer Mischung aus 1-Ethyl-3-methylimidazolium-chlorid (EMIC) (Abbildung 6) und AlCl_3 (1:1) liegt bei 8°C .^[54]

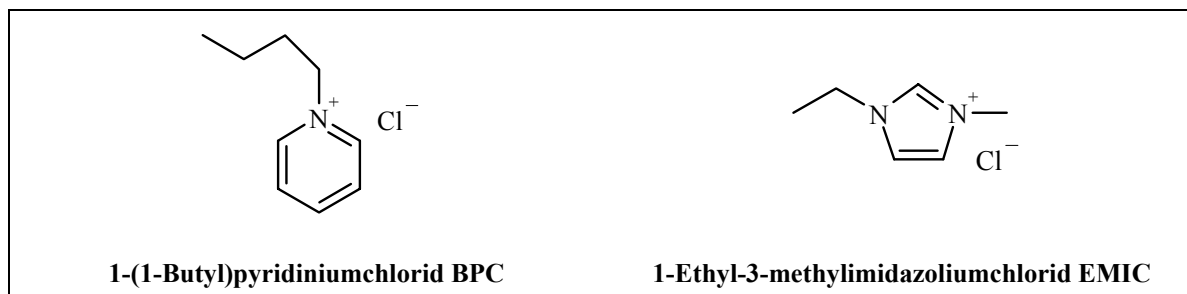


Abbildung 6: Strukturen von BPC und EMIC

Die Ursache für die niedrigen Schmelzpunkte dieser Substanzen liegt in der Asymmetrie der Kationen. Kleine Kationen der Alkalimetallchloride werden durch große, unsymmetrische, organische Gegenionen ersetzt. Je unsymmetrischer das Kation substituiert ist, desto stärker ist die Abweichung von der ideal dichtesten Packung im Kristallgitter, das Resultat ist ein niedriger Schmelzpunkt. Daneben spielt wie bei den organischen Anionen die gute Ladungs-Delokalisation über das Kation hinweg eine weitere wichtige Rolle.

Den Schmelzpunkt von RTMS kann aber auch über die Anionenstruktur beeinflusst werden. Eine Vergrößerung des Anions führt bei gleichbleibender Ladung zu einer weiteren Schmelzpunktniedrigung. Größere Anionen führen zu geringeren Gitterenergien und zu einer größeren Ladungsdelokalisation. So sinkt beispielsweise der Schmelzpunkt im Vergleich von EMIC zu $\text{EMI}^+\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ von 87°C auf -14°C .

RTMS können als neue „Lösungsmittelklasse“ verstanden werden. Die größten Vorteile liegen im sehr geringen Dampfdruck, dem großen Flüssigkeitsbereich, der bis zu 400°C ausgedehnt werden kann, und der hohen Löslichkeit einer Vielzahl von Salzen, Lösungsmitteln, organischer Molekülen und Biomolekülen. Durch neue Anionen, welche in unserem Arbeitskreis entwickelt wurden (Kapitel 4), könnte die Empfindlichkeit gegenüber Atmosphäre (Sauerstoff, Wasser) reduziert werden. Die vergrößerte elektrochemische Stabilität ($> 4\text{ V}$), die hohe thermische Stabilität ($> 200^\circ\text{C}$) sind weitere daraus resultierende, positive Effekte. Zudem sind RTMS nicht selbstentzündlich und wahrscheinlich ungiftig.

Derzeitige Anwendungsgebiete für ionische Fluide finden sich in Tabelle 4.

Anwendungsgebiet	Beispiel	Literatur
Trennungungsverfahren	Flüssig-Flüssig-Extraktion	[55]
Katalyse	Hydrierungen	[56]
Organische Synthese	Diels-Alder-Reaktionen	[57]
Elektrochemie	Elektroplattierung	[58]
	Batterieelektrolyte	
Polymersynthesen	Ziegler-Natta Polymerisation	[59]
Biotechnologie	Biokatalyse	[60]
	Fermentierung	

Tabelle 4: Applikationen für ionische Fluide

2.3.2 Feste Elektrolyte

2.3.2.1 Polymerelektrolyte

Eine in den letzten Jahren mehr und mehr verfolgte Alternative zu flüssigen Elektrolyt-Systemen stellen die von Armand eingeführten Elektrolyte auf polymerer Basis dar.^[61]

Ionisch leitende Festkörper zeichnen sich gegenüber flüssigen Ionenleitern durch zahlreiche Vorteile aus. Es überwiegen hier grundsätzlich praktische Überlegungen, wie Leckagefreiheit, mechanische Stabilität, einfachere Produktionsabläufe oder die Vereinfachung der Miniaturisierung von Lithium-Hochenergiebatterien. So kann man z. B. bei festen Elektrolyten auf einen Separator verzichten.

Prinzipiell unterscheidet man zwischen lösungsmittelfreien Polymerelektrolyten und Hybridelektrolyten, zu denen man unter anderem die Polymer-Gel-Elektrolyte zählt.

2.3.2.1.1 Lösemittelfreie Polymerelektrolyte^[62]

Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, wird in Lithium-Ionen-Batterien mit flüssigen Elektrolyten kein metallisches Lithium als Elektrodenmaterial verwendet. Man setzt Interkalationselektroden ein, um die dendritische Abscheidung von Lithium und damit ein Kurzschlussrisiko der Zelle zu vermeiden.

Eine Alternative dazu ist der Ersatz des flüssigen Elektrolyten durch eine lösemittelfreie, lithiumionen-leitende Membran.

Das bekannteste Beispiel dieser Membrantypen, welche üblicherweise SPE's (solid polymer electrolytes) genannt werden, ist ein Komplex, der aus Polyethylenoxid (PEO) und einem Lithiumsalz, wie Lithiumtriflat LiCF_3SO_3 , gebildet wird. Die Löslichkeit von Lithiumsalzen in polymeren Matrizen beruht auf der Anwesenheit von kationensolvatisierenden Gruppierungen, wie zum Beispiel Sauerstoff in Polyethylenoxid. Bei einem solchen System werden Nebenreaktionen metallischen Lithiums mit einem flüssigen Elektrolyten unterdrückt. Durch den Ersatz des flüssigen Elektrolyten durch flexible SPE's ist es möglich, dünne, flexible Lithiumbatterien jeder Form herzustellen. Zudem ist PEO ein sehr preisgünstiges Polymer.

Tatsächlich haben sich jedoch SPE's auf reiner PEO-Basis nicht durchsetzen können. Diese Systeme weisen massive Unzulänglichkeiten auf:

- Sehr kleine Überföhrungszahl t_{Li^+} für Lithiumkationen, mit Folgen für die Kinetik elektrochemischer Prozesse und damit für die Kapazität der Batterie.
- Eine Leitfähigkeit, die der flüssiger Systeme entspricht, wird erst bei Temperaturen deutlich über Raumtemperatur erreicht. So zeigen $(\text{PEO})_n\text{LiX}$ -Systeme ($n = 10-20$) mit LiClO_4 oder $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ erst bei 80°C Leitfähigkeiten von annähernd $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.^[63]

Die unbefriedigenden Leitfähigkeitswerte lassen sich durch Zusatz von Nanopartikeln („Fillers“) wie AlO_2 , TiO_2 oder MgO steigern. Solche Nanopartikel verhindern die Bildung von Kristallisationsbereichen im PEO und erhöhen nebenbei die kationische Überföhrungszahl t_{Li^+} um das Doppelte (~ 0.6) im Vergleich zu unmodifizierten PEO-Systemen (~ 0.3).^[64]

Weitere Alternativen zur Unterdrückung kristalliner Bereiche und die damit einhergehende schlechte Leitfähigkeit und Mobilität des Lithiumions wurden gefunden. Die Modifikation

des Polymers durch Zugabe von weiteren Polymeren zu PEO, sogenannte Polymerblends, wie beispielsweise Poly(N,N-dimethylacryamid), Polyethylenimin oder Poly(ethoxy/-methoxyethylglycidether) mit $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ führt zu einer deutlichen Steigerung der Leitfähigkeit auf $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bereits bei Raumtemperatur.^[65]

2.3.2.1.2 Polymer-Gelelektrolyte

Eine erhebliche Steigerung der Leitfähigkeit in polymeren Systemen wird durch die Verwendung sogenannter Plasticizer erreicht. Darunter versteht man flüssige Elektrolyte, also Leitsalz und Lösungsmittel, die in einer „polymeren Matrix“ gefangen werden. Diese Spezies von festen Elektrolyten bezeichnet man als Polymer-Gelelektrolyte.

Es gibt zwei grundsätzliche Möglichkeiten, mit denen man die Immobilisierung von flüssigen Lösungsmittel erreichen kann. Zum einen durch die Erhöhung der Viskosität des flüssigen Elektrolyten durch Zugabe eines löslichen Polymers, wie z.B. PEO, Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyacrylnitril (PAN) oder Polyvinylidenfluorid (PVdF), zum anderen durch das Beladen einer porösen Polymermatrix mit einem flüssigen Elektrolyten.^[66]

Die mechanische Stabilität von Gelelektrolyten resultiert aus der Verknäulung der Polymerketten.

Die erste kommerzielle Lithium-Ionen-Batterie, in der ein Gelelektrolyt eingesetzt wurde, wurde 1991 von *Sony* auf den Markt gebracht. Die Polymermatrix wurde mit einem flüssigen Lithiumelektrolyten getränkt. Das System zeigt bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von $3\cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ und bei -15°C $1\cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Verwendete Lösungsmittel sind in der Regel zyklische Carbonate wie EC oder PC, Dimethyl- Diethylcarbonat und intramolekulare Ester wie γ -Butyrolacton.^[64]

Ein anderer, wesentlich erfolgreicherer Weg wurde von der Firma *Belcore* eingeschlagen.^[67] Anstelle des üblicherweise bis dahin eingesetzten PEO als Polymermatrix wurde PVdF mit dem Copolymer Hexafluorpropylen (HFP) verwendet, welches durch Ausbildung amorpher Bereiche große Mengen an Lösungsmittel auffangen kann.

Um den umständlichen Weg des Zellzusammenbaus in feuchtigkeitsfreier Atmosphäre zu vermeiden, wurde ein Plasticizer ohne Lithiumsalz eingesetzt, der erst im letzten Schritt des Zusammenbaus durch einen flüssigen Elektrolyten ersetzt wird.

Eine geeignete Polymermatrix sollte kostengünstig und elektrochemisch stabil (0..5 V vs. Li/Li⁺) sein, einen hohen Schmelzpunkt haben, mechanisch stabil und in der Lage sein, große Mengen an flüssigem Elektrolyten aufzunehmen. Die Produktion der Batterie umfasst folgende Schritte:

- **Polymermatrix:** Die Polymermatrix besteht aus PVdF Homopolymeren und dem Copolymer HFP, mit dem Größe und Anzahl der Kristallisationsbereiche gezielt gesteuert werden können. Vinylidenfluorid mit einem Gehalt von ca. 12 % HFP kann in 1 molarer LiPF₆ Lösung in zyklischen Carbonaten soviel Elektrolyt aufnehmen, dass das Volumen um bis zu 60 % anschwillt. Dieses System erreicht Leitfähigkeiten von bis zu 1 mS·cm⁻¹ und zeichnet sich durch eine hohe mechanische Stabilität aus.
- **Plasticizer:** Um das Polymer zu gelieren, können verschiedene Techniken angewandt werden, durch UV-Bestrahlung, durch Erhitzen oder durch Zugabe eines Plasticizers. Plasticizers sind in der Regel Dibutylphthalat, Dimethylphthalat oder Dibenzoylperoxid (DBP). In der *Bellcore-Zelle* wird DBP als Plasticizer eingesetzt. PVdF-HFP/DBP Lösungen in Aceton ergeben klare, elastische, freistehende Filme mit herausragender mechanischer Stabilität.
- **Elektrolyt-Aufnahme:** Der zuvor eingesetzte Plasticizer muss nach der Gelierung mit Lösungsmitteln ausgewaschen werden und in einem flüssigen Elektrolyten anschwellen. Das Auswaschen von DBP geschieht in der Regel mit Lösungsmitteln niedrigen Siedepunkts. Übrig bleiben Poren in der Polymermatrix, in welchen der flüssige Elektrolyt aufgenommen wird („pore memory effect“). Die Aufnahme an Elektrolyt kann durch Zugabe von inerten Füllstoffen wie SiO₂ erhöht werden. Solche Gele zeigen eine exzellente mechanische und thermische Stabilität bis zu 100 °C und haben annähernd die gleiche ionische Leitfähigkeit wie der reine flüssige Elektrolyt (~ 3 mS·cm⁻¹).
- **Zusammenbau der Zelle:** Dadurch, dass der lithiumhaltige Elektrolyt erst am Ende in die Polymermatrix eingebettet wird, können die ersten Schritte des Zusammenbaus an Luft-Atmosphäre erfolgen. Die Zelle besteht aus fünf Komponenten: einem Stromableiter aus Kupfer, beschichtet mit dem Anodenmaterial auf Kohlenstoffbasis, dem Polymergelelektrolyten, dem Kathodenmaterial aus einem gemahlenem Lithium-übergangsmetalloxid und einem Aluminium-Stromableiter. Die Stromableiter sind Folien, welche mit dem Elektrodenmaterial beschichtet werden. Es entstehen so flexible Elektroden. Das Polymergel wird durch Mischen von PVdF/HFP mit DBP und SiO₂ hergestellt. Das Gel wird wie in einem Sandwich zwischen die beiden Elektroden

eingbracht und erwärmt, so dass diese drei Komponenten eine Verbindung eingehen und zusammenhalten. Diese Basis ist elektrochemisch gesehen noch inaktiv und wird in einem nächsten Schritt aktiviert. Dieser Schritt muss nun unter Luftausschluss erfolgen. Mit einem Lösungsmittel wird das DBP entfernt, Poren bleiben zurück, in welche nun der flüssige Elektrolyt eingefüllt wird. Dieser Schritt wird „Aktivierungsschritt“ genannt. Diese gesamte Kombination wird nun luftdicht in einer metallbedampften Plastikhülle eingeschweißt und ist damit testfähig.

Für folgendes System wird nun dessen Leistungsfähigkeit beschrieben. Das Kathodenmaterial ist LiMn_2O_4 , das Anodenmaterial ist Petrolkoks und der Elektrolyt 1 molare LiPF_6 -Lösung in EC/DMC, der von *Bellcore* patentiert ist.^[68] Diese Batteriezelle zeigt folgende Kenndaten:

- Exzellentes Zyklierverhalten über einen großen Temperaturbereich (> 2000 Zyklen bei 25 °C, 800 Zyklen bei 55 °C).
- Energiedichte von $110 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$
- Der Kapazitätsverlust der Batterie bei -20°C beträgt im Vergleich zur Raumtemperatur nur 20 % bei 2.5 V.
- Die spezifischen Kapazitäten betragen bei -20°C $2.5 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$
- Die Selbstentladungsrate beträgt nur 10 % der Gesamtkapazität nach einer Woche Zyklierung bei 55°C fünfmal am Tag.

Die Firma *Danionics* aus Odense (DK) stellt Batteriesysteme her, die im Prinzip der *Bellcore-Zelle* ähnlich sind. Das Gelierungsprinzip ist jedoch unterschiedlich.^[69]

Bei *Bellcore* wird zuerst das Gel mit einem Plasticizer hergestellt, anschließend der Plasticizer ausgewaschen und die Polymermatrix mit dem Elektrolyten getränkt. *Danionics* bewerkstelligt die Gelierung wahrscheinlich ohne Plasticizer, man geliert durch Erhitzen des Elektrolyten, wenn nach dem angegebenen Patent verfahren wird. Damit werden einige Prozessschritte eingespart. Allerdings muss die gesamte Zellfertigung im strikten Luft- und Feuchtigkeitsausschluss erfolgen. Die Herstellung des Elektrolyten läuft nach folgendem Schema (Abbildung 7) ab.

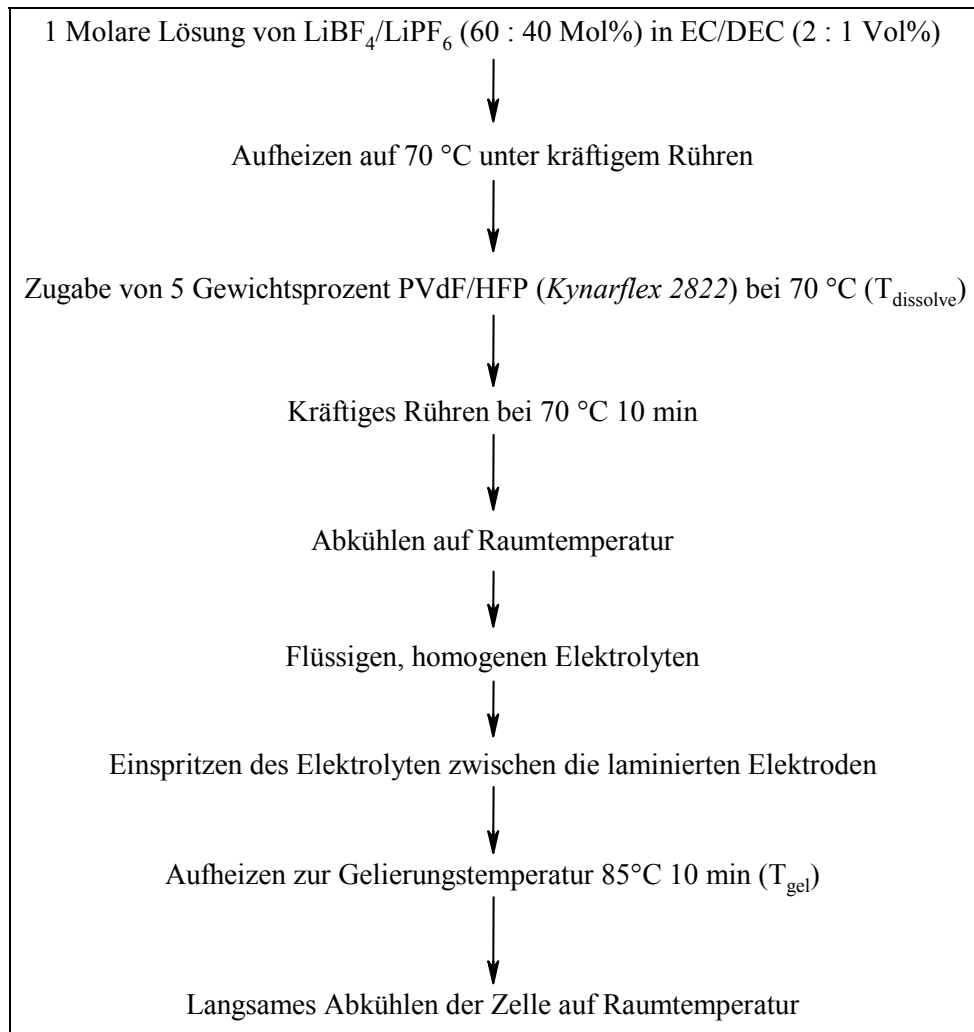


Abbildung 7: Fertigungsschema einer Danionicszelle nach [69]

In diesem gelierten Zustand hat der Elektrolyt zwischen den Elektroden eine deutlich höhere Viskosität als im ungelierten Zustand.

Obengenannte Batterie kann auf bis zu + 4.2 V vs. Li/Li⁺ erstmalig geladen werden und zeigt eine Kapazität von 358 mAh, bei einer aktiven Elektrodenfläche von 365 cm². Nach 400 Lade/Entladezyklen zwischen + 4.2 V und + 2.5 V vs. Li/Li⁺ zeigt die Batterie noch 84 % der anfänglichen Kapazität. Mit einem Nagel wurde die Zelle perforiert und kurzgeschlossen, wobei keine Leckage beobachtet werden konnte.

3. Überföhrungszahlen

Neben der Leitfähigkeit von Elektrolyten, welche die Leistungsdichte von Batterien bestimmt, legen die Überföhrungszahlen der Ionen die Leistungsfähigkeit einer Batterie fest. Bei Lithium-Ionen-Zellen ist die Überföhrungszahl des Kations t_{Li}^+ von zentraler Bedeutung, da in diesen, falls die Assoziation der Lithiumsalze zu Ionenpaaren vernachlässigbar ist, bei der Entladung nur ein Austausch von Lithiumionen zwischen Anode und Kathode auftritt.

Die Größenordnung des Konzentrationsgradienten, der sich über die Zelle hinweg ausbildet, hängt stark vom Wert der Überföhrungszahl der aktiven Ionenspezies, wie beispielsweise dem für Li^+ in Lithiumbatterien, ab. Ein niedriger Wert der Überföhrungszahl führt zur Ausbildung eines starken Konzentrationsgradienten. Sind die Ströme hoch genug, so kann es an der Kathode zur vollständigen Verarmung der elektroaktiven Spezies und an der Anode zur Ausfällung von Salzen kommen.

Eine niedrige Überföhrungszahl des aktiven Ions ist daher ein begrenzender Faktor für die Leistungsabgabe einer Batterie.

Exakte Messungen von Überföhrungszahlen in flüssigen Elektrolyten werden seit mehr als hundert Jahren erfolgreich mit der Hittorf-Methode, der Methode der wandernden Grenzfläche (moving boundary method) oder der EMK-Methode durchgeführt.^[70]

Diese Methoden sind auf verdünnte und konzentrierte flüssige Lösungen anwendbar, machen aber bei festen oder polymeren Systemen Schwierigkeiten.

3.1 Überföhrungszahlen in flüssigen Elektrolyten

Die Aufteilung der Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung in die Beiträge einzelner Ionensorten sollte nicht nur formalen Charakter haben. Daher müssen sich Messverfahren angeben lassen, nach denen sich diese Anteile bestimmen lassen. Im Experiment können jedoch niemals einzelne Ionenarten, sondern immer nur neutrale Ionenkombinationen studiert werden. Daher sollte man erwarten, dass eine derartige Aufteilung nicht ohne gewisse Willkür möglich ist. Sollte das der Fall sein, so lassen sich die Beiträge einzelner Ionensorten nicht absolut festlegen.

Die Wanderung einer Ionensorte hängt von den Konzentrationen und der Art aller vorhandenen Ionen ab. Lediglich in hochverdünnten Lösungen verschwindet diese Willkür, und absolute, vergleichbare Angaben sind möglich.^[71]

Für den Gesamtstrom einer Elektrolytlösung gilt:

$$I = e \cdot q \cdot \sum N_i |z_i| v_i = e \cdot q \cdot E \cdot \sum N_i |z_i| u_i \quad (18)$$

I ist der Gesamtstrom, e die Elementarladung, q der Leiterquerschnitt, E die elektrische Feldstärke, N_i die Anzahl der jeweiligen Ionen, z_i die Ladung des jeweiligen Ions, v_i die stationäre Geschwindigkeit der Teilchen und u_i die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions.

Davon wird von der Ionensorte i folgender Anteil transportiert:

$$I_i = e \cdot q \cdot E \cdot N_i |z_i| u_i \quad (19)$$

Der Bruchteil I_i/I wird die Überföhrungszahl t_i genannt:

$$t_i = \frac{I_i}{I} \quad (20)$$

Daraus folgt:

$$\sum t_i = 1 \quad (21)$$

Fasst man die Gleichungen (18), (19), (20) zusammen, so erhält man für verdünnte Lösungen starker Elektrolyte:

$$t_i = \frac{e \cdot q \cdot N_i \cdot |z_i|}{I} v_i \quad (22)$$

Die Bestimmung der Überföhrungszahl läuft also auf eine Bestimmung stationärer Ionen-geschwindigkeiten hinaus. Dafür benötigt man aber die Angabe eines Bezugssystems, welches beispielsweise eine Gefäßwand sein kann. Die Wanderung der Ionen hat die Änderung von Konzentrationen in Elektrodennähe zur Folge, der Elektrolyt wird quasi gegenüber den Elektroden verschoben. Ein Bezugssystem, in dem allein die Ionenwan-derung unter Einfluss des elektrischen Feldes beschrieben wird, wäre eines, das alle Ionen-bewegungen mitmacht mit Ausnahme derjenigen, die durch das Feld bedingt sind. Damit lässt sich t_i willkürfrei festlegen. In verdünnten Lösungen ist das Bezugssystem üblicher-weise das Lösungsmittel.^[71] Für solche Messungen kann die Methode nach Hittorf ange-wandt werden.

3.1.1 Hittorf Methode^[72]

Eine elektrolytische Zelle wird in drei Abschnitte geteilt, den Kathoden-Abschnitt, den Anoden-Abschnitt und den Mittelbereich der elektrolytischen Zelle; ein Strom I wird der Zelle durch Anlegen einer Spannung aufgezwungen.

Nach einer gewissen Zeit t , haben insgesamt $(I \cdot t / z_+ \cdot F)$ Kationen die Kathode erreicht, jedoch nur $t_+(I \cdot t / z_+ \cdot F)$ Kationen den Kathoden-Abschnitt.

$$(t_+ - 1) \left(\frac{I \cdot t}{z_+ \cdot F} \right) = -t_- \left(\frac{I \cdot t}{z_+ \cdot F} \right) \quad (23)$$

Im Anoden-Abschnitt ist die Änderung dementsprechend:

$$-t_+ \left(\frac{I \cdot t}{z_- \cdot F} \right) \quad (24)$$

Damit ist es möglich, aus der Bestimmung der Konzentrationsänderungen im Kathoden- und Anoden-Abschnitt nach einer Zeit t direkt die Überföhrungszahl für die Kationen t_+ und für die Anionen t_- zu errechnen.

Nachteilig an dieser Methode ist die aufwändige Analyse des Elektrolyten in jedem Zellabschnitt vor und nach dem Anlegen der Spannung, sowie die Anforderung, dass beide Elektroden vollständig reversibel arbeiten und eventuelle Reaktionen mit dem Lösungsmittel bedacht werden müssen.^[70] Ferner muss genug Strom fließen, um hinreichend große Konzentrationsänderungen in den Elektroden-Abschnitten zu erreichen, wobei allerdings die Gefahr besteht, dass sich der Elektrolyt, der ja immer auch als Widerstand angesehen werden muss, durch den zu hohen Strom erwärmt und als Konsequenz eine konvektive Durchmischung auftritt. Hinzu kommt schließlich der Transport des Lösungsmittels durch unterschiedliche Solvation von Kationen und Anionen, d.h. das Bezugssystem bewegt sich selbst mit.

Diese Methode ist nicht so exakt, wie die viel aufwändigere Methode der wandernden Grenzfläche („moving boundary method“).

3.1.2 Moving Boundary Methode^[72]

Diese Methode wird zur Bestimmung der kationischen Überföhrungszahl t_+ eines Salzes MX benutzt. Eine Lösung eines Salzes NX höherer Dichte als MX, wobei die Ionenbeweglichkeit u_{N^+} größer ist als die Ionenbeweglichkeit u_{M^+} , wird in eine vertikale Glasröhre gefüllt, mit der Elektrolytlösung von MX am oberen Ende. An diese Zelle wird ein konstanter Strom I für eine bestimmte Zeit t durch die Zelle geschickt, dabei bewegt sich die Grenzfläche zwischen beiden Elektrolytlösungen nach oben. Alle Ionen M^+ des Volumens V in der ursprünglichen und in der neuen Grenzfläche müssen durch die neue Grenzfläche gewandert sein. Daher ergibt sich für die Anzahl der Ionen, welche die Grenzfläche durchschritten haben, was natürlich äquivalent durch die Ladung ausgedrückt werden kann, die Überföhrungszahl t_+ :

$$t_+ = \frac{z_+ \cdot c \cdot V \cdot F}{I \cdot t} \quad (25)$$

Verfolgt werden kann die Wanderung der Grenzfläche mittels eingeschmolzenen Elektroden in der Außenwand der Glasröhre, indem man die Leitfähigkeiten bestimmt. An

unserem Lehrstuhl wurden mit dieser Methode von Ströder, Iberl und Hammer^[73] kationische Überföhrungszahlen von Tetraalkylammonium- und Kaliumsalzen in Methanol, Ethanol, Propanol und Acetonitril in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration bestimmt. Die Methode erfordert ein exaktes Einhalten der Reaktionsbedingungen, und dazu sind teilweise Korrekturen während der Messung nötig, um beispielsweise die entstehende Joule'sche Wärme zu kompensieren, das Reaktionsvolumen anzugleichen oder die Leitfähigkeit des Lösungsmittels zu berücksichtigen. Die Reproduzierbarkeit der gemessenen t_+ Werte war in Acetonitril und Methanol besser als 0.05 %. Bei den längerkettigen Alkoholen kommt es aufgrund steigender Viskositäten des Lösungsmittels zu etwas ungenaueren Ergebnissen. Die Wanderung von einem Elektrodenpaar zum anderen dauerte z.T. länger als 36 h. Die Reproduzierbarkeit lag hier zwischen 0.1 % (Ethanol) und mehr als 1 % (Propanol).

Die Temperaturabhängigkeit der Überföhrungszahlen ist sehr schwach. In Acetonitril ist das Verhalten linear und in Methanol nicht-linear.

3.2 Überföhrungszahlen in Polymerelektrolyten

Die oben beschriebenen Methoden sind auf verdünnte und konzentrierte flüssige Lösungen anwendbar, machen aber bei festen oder polymeren Systemen Schwierigkeiten.

In den letzten Jahren wurden weitere Methoden entwickelt, welche jedoch nur teilweise das nichtideale Verhalten von Polymerelektrolyten berücksichtigen.

Doyle und Newman zeigten, dass das Vernachlässigen der Nichtidealität zu großen Fehlern und Fehlinterpretationen führen kann.^[74]

Eine dieser Methoden, die nichtideales Verhalten berücksichtigen, ist die Methode von Ma et al.^[75] Die Methode verwendet eine galvanostatische Polarisierung einer symmetrischen Zelle. Mit ihr wurden Überföhrungszahlen von Na^+ -Ionen in Polyethylenoxidfilmen, welche NaCF_3SO_3 enthalten, bestimmt. Diese Methode wurde auf ihre Genauigkeit hin untersucht und mit einem System verglichen, bei dem die Überföhrungszahlen bekannt sind und sehr gut charakterisiert wurden. Bei dem System handelt es sich um eine wässrige AgNO_3 Lösung bei 25 °C. Die Abweichung von tabellierten Überföhrungszahlen t_i beträgt je nach Konzentration 4% bis 9%.

3.2.1 Galvanostatische Polarisationsmethode nach Newman^[76]

3.2.1.1 Theorie

Mit dieser Methode wird die kationische Überföhrungszahl in einer wässrigen, konzentrierten Elektrolytlösung durch die Kombination dreier separater Experimente bestimmt. Eine symmetrische, zylindrische Zelle, befüllt mit einer wässrigen AgNO_3 -Lösung, Kathode und Anode sind aus Silber, wird mit der Stromdichte j für eine gewisse Zeit t polarisiert und das sich nach Unterbrechung des Stromes ausbildende Ruhepotential-OCP (open-circuit-potential OCP) gemessen und somit ein ΔU (Potential vor der Polarisierung - OCP) bestimmt. Verändert werden j und / oder t und man erstellt eine Auftragung von ΔU gegen $(j \cdot t^{0.5})$. Falls die Annahmen dieser Methode richtig sind, dann sollte diese Auftragung eine Gerade ergeben, die den Nullpunkt schneidet. Die Steigung m dieser Gerade wird durch Ausgleichsrechnung erhalten und mit der kationischen Überföhrungszahl in Beziehung gesetzt:

$$t_+^0 = 1 - \frac{z_+ \nu_+ F c_\infty m \sqrt{\pi D}}{4 \frac{dU}{d \ln c}} \quad (26)$$

ν_+ ist die Molzahl der Kationen bei der Auflösung von einem Mol Elektrolyt, c_∞ ist die Konzentration vor der Polarisierung, D ist der Salz-Diffusionskoeffizient und $dU/d \ln c$ ist die Änderung des OCP mit der Konzentration.

In Gleichung (26) stecken die folgenden Annahmen:

- Binärer Elektrolyt
- Das Kation ist die aktive Spezies
- Eindimensionale Zell-Geometrie
- Einheitliche Temperatur
- Keine Konvektion, somit ist Thermostatisierung erforderlich
- Semi-Infinite Diffusionⁱ

ⁱ Semi-Infinite Diffusion bedeutet, dass sich das entwickelnde Konzentrationsprofil während der Polarisierung nur in der Nähe der Elektrodenoberfläche ausbildet und die Anfangskonzentration c_∞ somit weit weg von der Elektrodenoberfläche erhalten bleibt. Dies ist für die Randbedingungen erforderlich.

Gleichung (26) erlaubt eine Berechnung von t_+^0 falls D und $dU/d\ln c$ bekannt sind. $dU/d\ln c$ kann durch das Messen der Ruhepotentiale von Konzentrationsketten zwischen einer Referenz- AgNO_3 -Lösung und AgNO_3 -Lösungen verschiedener Konzentrationen mittels Silberelektroden bestimmt werden.

Die Konzentrations-Zellen-OCP's unterscheiden sich und man erhält damit $dU/d\ln c$. Hier benutzten die Autoren Werte aus der Literatur.

Eine erfolgreiche Messung mit galvanostatischer Polarisierung hängt in erster Linie von der zuverlässigen Bestimmung von ΔU im Augenblick der Stromunterbrechung ab. Ma et al. extrapolierten die Plots von ΔU gegen (t) zu $t = t_i$. Die Beziehung ist aber nicht linear und somit ist dieses Vorgehen fehlerbehaftet, da die Auftragung eine sehr hohe, möglicherweise unendliche Steigung kurz nach der Stromunterbrechung aufweist.

Newman et al. etablierten eine alternative Methode zur Lösung diese Problems über den gesamten Zeitbereich. Die Zelle wird von der Zeit $t = 0$ bis $t = t_i$ polarisiert und die Ausbildung des Konzentrationsprofils in der Lösung von der Diffusionsgleichung (28) beschrieben:

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial x} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}} \quad (27)$$

Die Randbedingung während und nach der Polarisierung lauten:

- $c = c_\infty$ bei $t = 0$ und $x = \infty$
- $\frac{\partial c}{\partial x} = k[u(t) - u(t - t_i)]$ bei $x = 0$, wobei $k = \frac{-(1 - t_+^0)j}{z_+ v_+ FD}$ ⁱⁱ

Die Größe k beschreibt den Konzentrationsgradienten an der Elektrode im Bezug zum konstanten Strom, welcher vom Zeitpunkt $t = 0$ bis $t = t_i$ angelegt wird. Die Lösung erhält man mit Hilfe der Laplace-Transformation (28):

$$\boxed{c = c_\infty - k\sqrt{4Dt} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) + ku(t - t_i) \left\{ \sqrt{\frac{4D(t - t_i)}{\pi}} \right\} \exp\left(\frac{-x^2}{4D(t - t_i)}\right) - x \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4D(t - t_i)}}\right)} \quad (28)$$

Gleichung (28) gilt für den Fall $t < t_i$. Für $t > t_i$ ergibt Gleichung (28) für die Konzentrationsdifferenz Gleichung (29):

ⁱⁱ $u(t)$ ist die Sprungfunktion [$u(t) = 1$ für $t \geq 0$, $u(t) = 0$ für $t < 0$]

$$\Delta c = 2[c(t, x = 0) - c_\infty] = -4k \sqrt{\frac{Dt_i}{\pi}} \left(\frac{\sqrt{t_i}}{\sqrt{t} + \sqrt{t - t_i}} \right) = -4k \sqrt{\frac{Dt_i}{\pi}} \tau \quad (29)$$

Der Ausdruck in der großen Klammer wird als transformierte Zeitvariable τ bezeichnet. Gleichung (29) zeigt, dass eine Auftragung von Δc gegen τ eine Ursprungsgerade ergibt. Da $j \cdot t^{0.5}$ gegen Null geht, wird Δc so gering, dass ΔU gegen $dU/d\ln c \cdot (\Delta c/c_\infty)$ strebt, wobei $dU/d\ln c$ bei der Konzentration c_∞ berechnet wird. Demnach erhält man Gleichung (30):

$$\Delta U = \frac{-4k}{c_\infty} \frac{dU}{d\ln c} \sqrt{\frac{Dt_i}{\pi}} \tau \quad (30)$$

Gleichung (30) ist ebenso wie (31) eine lineare Auftragung und kann einfach und exakt auf $\tau = 1$ ($t = t_i$) extrapoliert werden. Daraus erhält man ΔU .

Beachtet werden muss, dass ΔU im wesentlichen zur Bestimmung von Δc im Bereich $j \cdot t^{0.5} \rightarrow 0$ herangezogen wird. Damit ist man in der Lage, Überföhrungszahlen zu messen, indem man ΔU bei der Stromunterbrechung bestimmt. Berücksichtigt werden muss, dass der Potentialabfall an der Elektrodenfläche vernachlässigt wurde. Kurze Zeit nach der Stromunterbrechung wird ΔU dominiert von der Doppelschichtkapazität und anderen Oberflächenprozessen an der Elektrodenoberfläche, daher ist eine exakte Bestimmung von Δc schwierig. Aus diesem Grunde weicht in der Auftragung ΔU gegen τ das lineare Verhalten in der Gegend von $\tau = 1$ ab. Um dieses Problem zu lösen, wird nur bis zum Bereich von $\tau < 0.9$ aufgetragen. Damit ist die Doppelschichtkapazität vernachlässigbar und das erwartete lineare Verhalten beobachtbar.

Die Berechnung von $dU/d\ln c$ aus den Daten der Konzentrationskette erfordert die Differentiation der Datenpunkte. Ist der Salz-Diffusionskoeffizient bei einer bestimmten Konzentration nicht bekannt, so muss dieser anhand bestehender Daten durch Extrapolation oder Interpolation errechnet werden.

3.2.1.2 Experimentelle Beschreibung

Die Messzelle besteht aus einem ca. 15 cm langen Glasrohr, an dessen Mitte ein Schliffhahn angebracht ist. Am Ende des Glasrohres sitzt je eine Silberelektrode (Fläche: 2.322 cm²), die mit einem *Viton*-Ring nach außen hin abdichtet. Die Elektroden werden poliert

und gereinigt. Die befüllte Messzelle wird in ein thermostatisiertes Bad getaucht und aequilibriert.

Für konzentriertere Messlösungen werden höhere Stromdichten und kürzere Polarisierungszeiten angesetzt, niedriger konzentrierte Lösungen werden mit geringeren Stromdichten länger polarisiert.

3.2.1.3 Auswertung

Abbildung (8) zeigt einen charakteristischen Verlauf einer galvanostatischen Polarisationsmessung mit Stromunterbrechung.

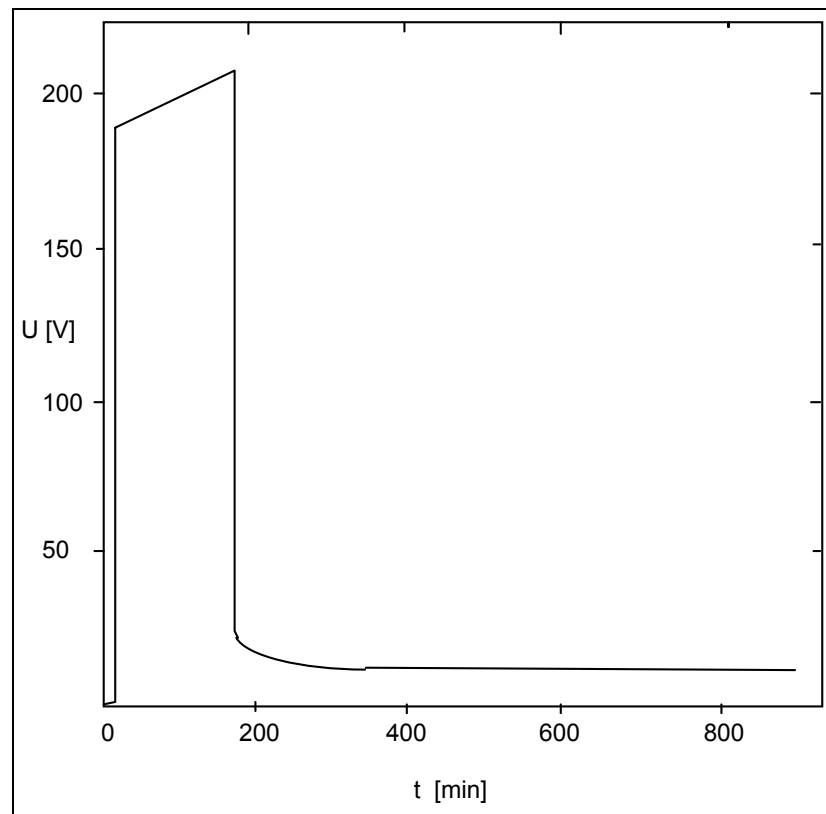


Abbildung 8: Variation des Zellpotentials mit der Zeit während der galvanostatischen Polarisierung einer 0.1025 M $\text{AgNO}_3(\text{aq.})$

Abbildung (9) zeigt eine typische Auftragung des OCP gegen die transformierte Zeitvariable τ nach der Stromunterbrechung. Durch Extrapolation des Bereiches $0.5 < \tau < 0.9$ zu $\tau = 1$ erhält man ΔU , das dem OCP bei Stromunterbrechung entspricht.

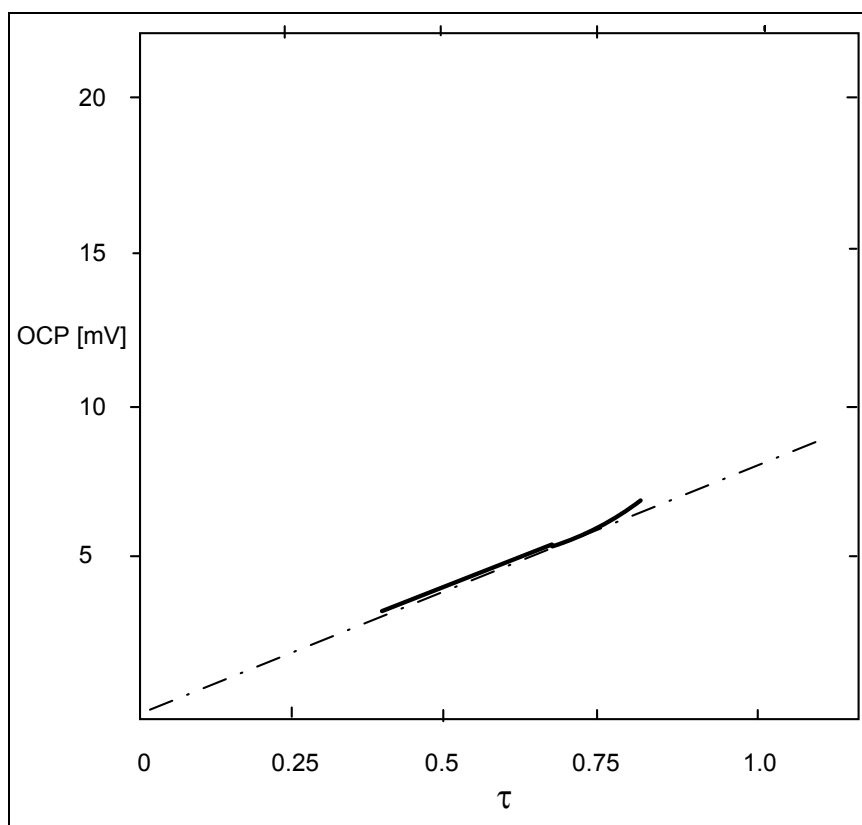


Abbildung 9: Beispiel einer Relaxation des OCP nach Polarisation vs. die transformierte Zeitvariable τ für 0.1025 M AgNO_3 aq.

Trägt man nun ΔU gegen $I \cdot t^{0.5}$ für unterschiedliche Konzentrationen gegeneinander auf, so erhält man die Steigung m . Mit den Werten für D und $dU/d\ln c$, welche entweder aus der Literatur entnommen wurden oder selbst errechnet wurden, ist man nun in der Lage, die Überföhrungszahl gemäß Gleichung (26) zu berechnen.

3.2.2 Bestimmung der Überführungszahl nach Christie und Vincent^[77]

Xu und Farrington^[78] haben erstmals eine Potential-Schritt-Methode für flüssige Lithium-elektrolyte etabliert. Diese Methode, die früher zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten benutzt wurde, beruht auf einer Kombination von dynamischen und statischen Daten. Ist die Elektronenstöchiometrie bekannt, so kann zusätzlich die Überführungszahl bestimmt werden, indem man die Transienten- und die Steady-State-Ströme misst. Dieselbe Technik wird hier auf feste Polymerfilme angewandt, welche unterschiedliche Konzentrationen an Elektrolyt enthalten.

Die verwendeten Messmethoden sind Chronoamperometrie und Gleichstrompolarisation.

Bei dem hier beschriebenen System handelt es sich um feste Polymergele, welche die Salze Lithium-bis-(trifluoromethansulfonyl)imid $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ oder Lithiumimid in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten. Das Lösungsmittel ist ein binäres 1:1-Gemisch aus EC und PC. Zur Präparation des Gelfilms werden 30 Gewichtsprozent von Kynarflex 2801 zu der jeweiligen Elektrolytlösung gegeben. Bei 70 °C wird diese Lösung zwischen polierten Aluminiumscheiben 1 Minute lang gepresst und anschließend auf die gewünschte Größe zugeschnitten. Zur Aequilibrierung der Salz-Konzentration wird der Film nochmals in die Originallösung gelegt.

Die Messungen mit linearem Potentialvorschub wurden in einer Zelle mit Zwei-Elektrodenanordnung durchgeführt. Die Gegen-/Referenzelektrode ist Lithium und die Arbeitselektrode eine Nickel-Mikroelektrode mit einem Durchmesser von 25 μm .

Chronoamperometrische Messungen werden mit einer Nickel-Makroelektrode (Durchmesser 2 mm) als Arbeitselektrode durchgeführt.^[79]

3.2.2.1 Theorie und Messung

Abbildung (10) zeigt ein Voltammogramm mit linearem Potentialvorschub an Polymergelelen unterschiedlicher Salzkonzentrationen an Lithiumimid.

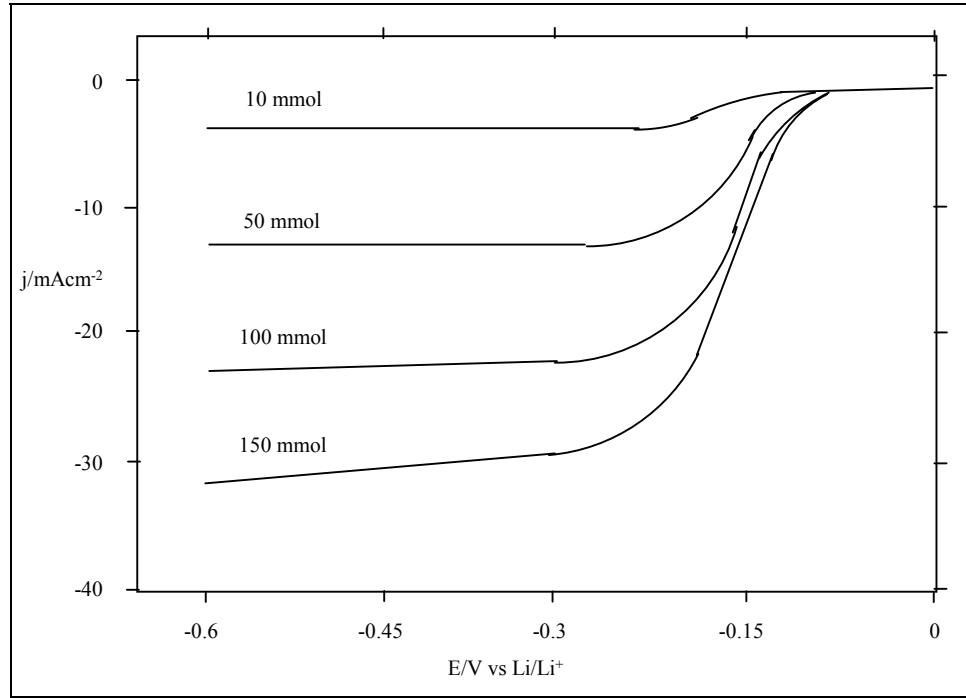


Abbildung 10: Voltammogram mit linearem Vorschub (Vorschubgeschwindigkeit $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) von Lithiumimid/EC/PC/Kynar 2801 an einer $25 \text{ }\mu\text{m}$ Ni-Mikroelektrode

Der Beginn der Diffusion durch das abgeschiedene Lithium, die durch den Ionentransport begrenzt wird, liegt in jedem Fall bei niedrigeren Potentialen als -0.25 V . Die sphärische Verteilung der Diffusionsstromdichte j^s an der Mikroelektrode, welche zu Beginn eines Steady-State-Plateaus gemessen wird, ist durch Gleichung (31) beschrieben:

$$j^s = \frac{4nFDc}{\pi r(1-t^+)} \quad (31)$$

r ist der Radius der Elektrode, n die Anzahl der übertragenen Elektronen, F die Faradaykonstante, c die Salzkonzentration, D der Salzdiffrusionskoeffizient und t^+ die Überföhrungszahl von Lithium.

Durch Umstellen von Gleichung (31) erhält man Gleichung (32):

$$\frac{D}{(1-t^+)} = \frac{j^s \pi r}{4nFc} \quad (32)$$

In Abwesenheit eines Leitsalzes wird der limitierende Strom von den Lithiumionen dominiert, welche zur Elektrode diffundieren und migrieren.

Abbildung (11) zeigt die Stromtransienten für die Potential-Schritt-Methode eines Gelfilms an einer Nickel-Makroelektrode.

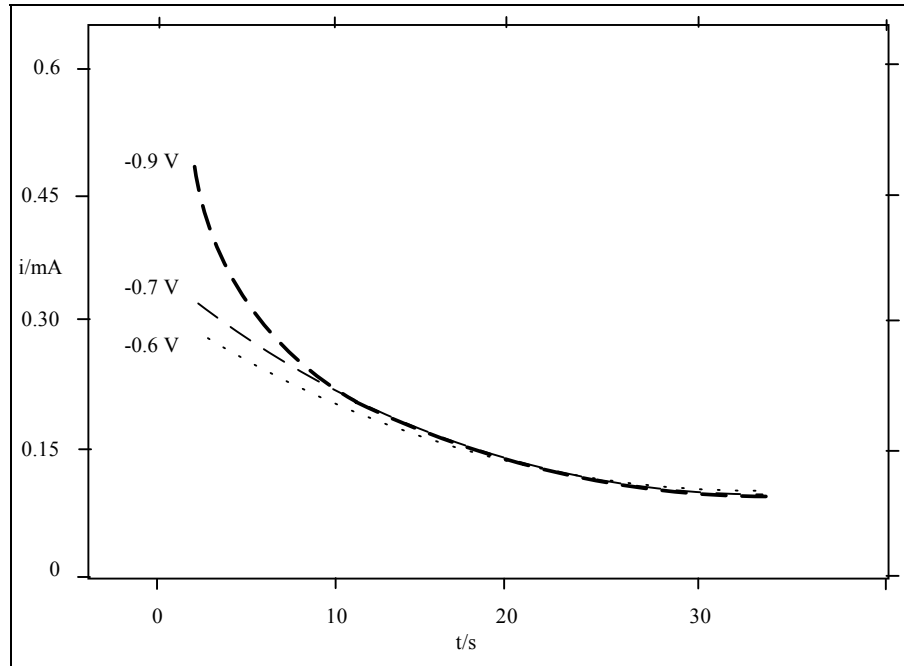


Abbildung 11: Chronoamperogram für 0.125 M Lithiumimid/EC/PC/Kynar 2801 an einer 2 mm Ni-Makroelektrode von 0 V zu einem negativen Potential

Das Potential wird in einem Schritt von 0 auf -0.6 V (bzw. -0.7 V, -0.9 V) gesetzt, was dazu führt, dass der Strom ausschließlich transportbegrenzt ist. Die Nickelmakroelektrode mit einem Durchmesser von 2 mm zeigt eine planare Diffusionsgeometrie, wobei die Zeitabhängigkeit der Stromdichte j^p durch die modifizierte Cottrell-Gleichung (33) beschrieben wird:

$$j^p = \frac{nFc\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}(1-t^+)} \left\{ \frac{1}{\sqrt{t}} \right\} \quad (33)$$

Durch die Auftragung von j^p gegen $t^{0.5}$ erhält man die Steigung B (34):

$$B = \frac{nFc\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}(1-t^+)} \quad (34)$$

Durch Kombination der Gleichungen (32) und (34) erhält man die Überföhrungszahl für Lithiumionen t^+ (35):

$$t^+ = 1 - \frac{j^s n F c r}{4 B^2} \quad (35)$$

Der Wert des Diffusionskoeffizienten, der mit dieser Methode bestimmt wurde, liegt für die jeweilige Konzentration im Bereich von $2.6 \cdot 10^{-6}$ bis $2.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

3.2.2.2 Gleichstrompolarisation^[79]

Bei der Gleichstrompolarisation wird eine kleine konstante Potentialdifferenz über eine symmetrische Zelle angelegt und solange der Strom als Funktion der Zeit gemessen bis ein konstanter Wert erreicht wird.

Die Messanordnung ist eine symmetrische Zelle mit Lithium als Gegen/Referenzelektrode und als Arbeitselektrode, zwischen denen der Polymergefilm eingelegt ist.

Die Überföhrungszahl t^+ ist das Verhältnis zwischen Steady-State Stromfluss und dem Stromfluss zu Beginn der Messung. Der Potentialabfall, der an den Elektrodenoberflächen auftritt, muss berücksichtigt werden, was zu Gleichung (36) führt:

$$t^+ = \frac{I_s (\Delta V - I_0 R_0)}{I_0 (\Delta V - I_s R_s)} \quad (36)$$

I_0 ist der Anfangsstrom, I_s der Steady-State Strom, R_0 und R_s sind der Start- und der Steady-State Widerstand der passivierten Schichten und ΔV das angelegte Potential.

Wechselstrom-Impedanzmessungen werden zeitweise ohne Potentialunterbrechung durchgeführt, um R_0 und R_s zu evaluieren.

Die Ergebnisse der Überföhrungszahlen für Lithiumionen, die mit dieser Messtechnik erzielt wurden, stimmen mit den obigen voltammetrischen Messungen sehr gut überein.

3.2.3 Hittorf-Tubant-Methode^{[80],[81]}

Die Hittorf-Methode wurde bereits im Kapitel 3.1.1. für flüssige Elektrolytsysteme vorgestellt. Für Elektrolyte fester Konsistenz, wie Polymerelektrolyte oder Polymer-Gel-Elektrolyte, wird die Tubant-Methode angewandt, welche im Messprinzip der Hittorf-Methode entspricht.

Die Messzelle besteht aus einem Glasrohr, welches von drei obenliegenden Öffnungen befüllt werden kann. In dieses Glasrohr sind zwei Glasfritten eingeschmolzen, die den Anodenraum vom Kathodenraum abtrennen und einen Mittelraum bilden. Die Glasfritten sollen verhindern, dass durch konvektive Effekte eine Durchmischung eintritt. In dem jeweiligen Elektrodenraum ist flüssiges Quecksilber eingefüllt, das als Elektrode dient. Die Kontaktierung des Quecksilbers erfolgt über Platindrähte. Der Vorteil dieser Methode ist, dass keinerlei Parameter wie die Elektrodenfläche im Modell herangezogen werden müssen. Diese Methode ist modellunabhängig.

Der Polymerelektrolyt wird durch die Öffnungen eingefüllt, so dass das ganze Glasrohr befüllt ist. Hierauf wird eine genau definierte Zeit ein Gleichstrom angelegt. Die Lithiumionen wandern im elektrischen Feld vom Anoden- über den Mittelraum zur Kathode und bilden dort mit dem Quecksilber Lithiumamalgam. Nach Abschalten des Stromes wird der Anoden- und Kathodenraum voneinander getrennt, und das Polymer entnommen. Das Polymer des entsprechenden Elektrodenraums wird auf seinen Lithiumgehalt analysiert. Als Möglichkeiten bieten sich Photometrie, AAS oder auch Säure-Base-Titrationen an. Bei festen Polymerelektrolyten kann auch der gesamte Elektrolyt, der sich im Elektrodenraum befindet, verbrannt und aus der Asche mittels AAS der Lithiumgehalt ermittelt werden.

Die Auswertung erfolgt dann nach dem Faradayschen Gesetz (Gleichung (37)):

$$t_- = \frac{\text{Mol an Elektrolyt im Kathodenraum}}{\text{Mol an Ladung}} \quad (37)$$

Folgender Transportmechanismus der Lithiumionen wird von Vincent postuliert:

Ein Lithiumelektrolyt, hier kurz MX genannt, liegt in einem Polymer vor. Wenn man eine Spannung angelegt, wird diese von den Kationen M^+ und dem Ionentripel M_2X^+ vom Anodenraum in den Kathodenraum transportiert. In entgegengesetzter Richtung bewegen sich die Anionen X^- und das Ionentripel MX_2^- . Der Mittelraum der Messzelle wird von der

Messung nicht verändert. Neutrale Ionenpaare MX spielen hier beim Ladungstransport keine Rolle. Im Falle eines vollständig dissoziierten Elektrolyten gibt die Änderung der Anionenkonzentration von X^- direkt die Überföhrungszahl t_- von X^- und damit t_+ von M^+ wieder. Bei teilweise assoziierten Elektrolyten erhält man lediglich einen Nettotransfer von Anion-enhaltenden Spezies.

Bruce und Vincent unterscheiden hier zwischen Überföhrungs- und Transportzahlen. Die Überföhrungszahl t_+ beschreibt den Anteil an Ladung, der durch Lithiumkationen mittels Migration transportiert wird, das Lithiumkation kann hierbei als nacktes Ion vorliegen oder aber auch als Ionentripel. Die Überföhrungszahl kann damit positiv, negativ oder Null sein. Die Transportzahl t_+ beschreibt den Anteil an Ladung, der nur durch nackte Lithiumkationen transportiert wird, der restliche Anteil wird nur von den Anionen getragen. Daher liegt die Transportzahl immer zwischen Null und Eins. In beiden Fällen ist die Referenz zu den mobilen Spezies, das stationäre immobile Polymer.

Ingram et al. bestimmten mit dieser Methode^[82] die kationische Überföhrungszahl t_+ von NaSCN und LiSCN in Copolymeren von Ethylenoxid und Propylenoxid. Das Resultat war eine sehr niedrige Überföhrungszahl von Na^+ ($t_+ = 0.07 \pm 0.05$) in diesen Systemen, was bedeutet, dass das Kation größtenteils vom Polymer immobilisiert ist. Die Werte für t_+ von Li^+ sind noch geringer und betragen für LiSCN ca. 0.02.

3.2.4 Pulsed Field Gradient NMR – PFG-NMR

Diese Methode beruht auf der Messung von Diffusionskoeffizienten der einzelnen Spezies in einem Elektrolyt, in dem ein gewisser Anteil an Salz magnetisch markiert ist. Bei diesem Experiment werden sowohl geladene als auch ungeladene Teilchen beobachtet. Liegt eine hohe Konzentration an mobilen Ionenpaaren oder höherer, neutraler Aggregate vor, so erreicht die Überföhrungszahl für neutrale Aggregate eine Größenordnung von ca. 0.5. Tatsächlich ähneln sich die Selbst-Diffusionskoeffizienten von Kationen und Anionen stark, was eigentlich nicht der Fall sein sollte.^[66] Realistischere Diffusionskoeffizienten und Überföhrungszahlen erhält man an Polymer/Elektrolytsystemen, bei denen die Dissoziation durch extensive Delokalisation der negativen Ladung im Anion maximiert wird. Ein solches System ist beispielsweise PEO – $LiN(CF_3SO_2)_2$.^[83]

In einem assoziierten Elektrolyten ist der gesamte Fluss magnetisch markierter Teilchen M^* gegeben durch Gleichung (38):^[81]

$$J_{M^*} = -D_{M^{*+}} \frac{dc_{M^{*+}}}{dx} - D_{M^*X} \frac{dc_{M^*X}}{dx} - D_{M_2^*X^+} \frac{dc_{M_2^*X^+}}{dx} - D_{M^*X_2^-} \frac{dc_{M^*X_2^-}}{dx} \quad (38)$$

In Gleichung (38) sind die Konzentrationen jeder Spezies als Funktion der gesamten markierten Salzkonzentration c_{salz^*} ausgedrückt:

$$c_{M^{*+}} = \alpha_1 c_{salz^*} \quad (39)$$

$$c_{M^*X} = \alpha_3 c_{salz^*} \quad (40)$$

$$c_{M_2^*X^+} = \alpha_4 c_{salz^*} \quad (41)$$

$$c_{M^*X_2^-} = \alpha_5 c_{salz^*} \quad (42)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (39)-(42) in Gleichung (38) erhält man Gleichung (43):

$$J_{M^*} = \left(-\alpha_1 D_{M^{*+}} - \alpha_3 D_{M^*X} - \alpha_4 D_{M_2^*X^+} - \alpha_5 D_{M^*X_2^-} \right) \cdot \frac{dc_{salz^*}}{dx} = D'_{M^*} \cdot \frac{dc_{salz^*}}{dx} \quad (43)$$

Analog erhält man für das Anion X^- Gleichung (44):

$$J_{X^{*-}} = \left(-\alpha_2 D_{X^{*-}} - \alpha_3 D_{M^*X} - \alpha_4 D_{M_2^*X^+} - \alpha_5 D_{M^*X_2^-} \right) \cdot \frac{dc_{salz^*}}{dx} = D'_{X^{*-}} \cdot \frac{dc_{salz^*}}{dx} \quad (44)$$

D'_i sind die experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten für die Spezies, welche die markierten Nuklide enthalten. Aus den Gleichungen (43) und (44) wird klar, dass der Kationenfluss annähernd dem Anionenfluss entspricht. Die Driftgeschwindigkeit der Ionen unter dem Einfluss einer beliebigen Kraft ist die gleiche. Dies ermöglicht die Mobilität von M^+ unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes; die Ionenbeweglichkeit u_+ hängt mit dem Diffusionskoeffizienten über die Nernst-Einstein-Beziehung zusammen (Gleichung (45)):

$$D_+ = RT \frac{u_+}{F} \quad (45)$$

Für einen idealen Elektrolyten, der vollständig dissoziiert vorliegt, kann man nun die Überföhrungszahl t_+ berechnen:

$$t_+ = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \quad (46)$$

Für einen assoziierten Elektrolyten sind die Diffusionskoeffizienten D_i' der einzelnen Spezies nahezu gleich, damit liegen auch die Überföhrungszahlen t_+ und t_- im Bereich von 0.5.^[81]

Anhand dieser Messmethode ist es schwierig, die Ergebnisse der Diffusionsmessungen zu interpretieren, da in der Regel immer Assoziate vorliegen.

Für Polymerelektrolyte mit Lithiumsalzen eignen sich beispielsweise ^7Li - und ^{19}F -NMR Messungen zur Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten D_+ und D_- .

4. Zielsetzung dieser Arbeit

Die Suche nach neuen Leitsalzen für Lithium-Ionen-Batterien als Alternative zu LiPF_6 , das eine geringe thermische Stabilität, starke Hydrolyseneigung und eine hohe chemische Reaktivität besitzt, geht unvermindert weiter. Das Ziel ist ein Leitsalz, das ökologisch unbedenklich, ungiftig, thermisch, chemisch und elektrochemisch stabil ist und sich zudem noch preiswert produzieren lässt.

Der Weg dorthin führt über die Erweiterung und Verbesserung von Anionenstrukturen in Lithiumsalzen. Strukturformeln, elektrochemische Eigenschaften und Synthesewege finden sich ausführlich in Kapitel 5.1, 5.2 und 5.3.

4.1 Erweiterung der Verbindungsklasse der Lithium-Chelatoborate und –phosphate

Lithium-Chelatoborate wurden zuerst von Wühr in unserem Labor untersucht.^{[84],[42]} Folgende Borate wurden synthetisiert:

- Lithium-bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']borat(1-)
- Lithium-bis[salicylato(2-)-O,O']borat(1-)
- Lithium-bis[pinakolato(2-)-O,O']borat(1-)

Deren anodische Potentialgrenzen betragen 3.6 V und 4.5 V vs. Li/Li^+ an Platin. Das Lithium-bis[salicylato(2-)-O,O']borat(1-) wird jedoch ab 0.7 V irreversibel reduziert und ist daher für die erforderliche Zyklisierung unbrauchbar.

Erweitert wurde die Substanzklasse der Borate von Buestrich:^{[43],[44],[45]}

- Lithium-bis[3-fluoro-1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']borat(1-)
- Lithium-bis[3,4,5,6-tetrafluoro-1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']borat(1-)
- Lithium-bis[2,3-naphtalindiolato(2-)-O,O']borat(1-)
- Lithium-bis[2,2'-biphenyldiolato(2-)-O,O']borat(1-)

Die anodischen Oxidationspotentiale liegen unter 4.1 V vs. Li/Li^+ an Platin und können somit nicht mit den in Kapitel 2.2 vorgestellten, neuen Elektrodenmaterialien eingesetzt werden.

Schmidt eröffnete mit seinen Lithiumsalzen eine neue Klasse von Chelatoboraten:^{[45],[46]}

- Lithium-bis[2-olato-benzolsulfonato(2-)-O,O']borat(1-)
- Lithium-bis[5-fluoro-2-olato-benzolsulfonato(2-)-O,O']borat(1-)

Das Oxidationspotential des zweiten Salzes übersteigt 4.5 V vs. Li/Li^+ an Platin, zersetzt sich aber an Lithium-Mangan-Spinell-Kathoden unter Bildung hochohmiger Deckschichten, welche eine effiziente Zyklisierung einer Batteriezelle verhindern.

Schmid führte in die delokalisierten π -Systeme Stickstoff als Heteroatom ein und synthetisierte zwei Chelatkomplexe mit Phosphor als Zentralatom:^{[47],[85],[86]}

- Lithium-bis[2,3-pyridindiolato(2-)-O,O']borat(1-)
- Lithium-tris[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']phosphat(1-)
- Lithium-tris[3-fluoro-1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']phosphat(1-)

Die Oxidationspotentiale liegen bei 3.7 V und 3.95 V vs. Li/Li^+ an Platin.

Mittlerweile wurden auch von anderen Forschungsgruppen weitere stabile Lithiumborate und Lithium-Chelatoborate zum Teil kurz vor unserer Arbeitsgruppe synthetisiert und teilweise auch elektrochemisch charakterisiert:

- Lithium-bis[oxalato]borat (1-)^[87]
- Lithium-bis[1,2-tetrakis(trifluoromethyl)ethylendiolo(2-)-O,O']borat^[88]
- Lithium-bis[malonato]borat(1-)^[89]

- Lithium-bis[succinato]borat(1-)^[89]
- Lithium-tetrakis[trifluoroacetoxy]borat(1-)^[90]
- Lithium-difluoro[oxalato]borat(1-)^[91]

Auch die Verbindungsklasse der Lithiumphosphate wurde um zwei interessante Salze erweitert:

- Lithium-tris[oxalato]phosphat(1-)^[92]
- Lithium-trifluoro-tris[pentafluorethyl]phosphat(1-)^[94]

Die Synthese von Lithium-tris[3,4,5,6-tetrafluor-1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']phosphat(1-), sowie die Darstellung weiterer neuer Chelatoborate ist ein Schwerpunkt dieser Arbeit.

4.2 Einführung einer neuen Anionenklasse auf Aluminiumbasis

Analog zu Bor und Phosphor sind für Aluminium ähnliche Anionenstrukturen bekannt, jedoch überwiegend mit einzähnigen Alkoholat-Liganden:

- Lithium-tetrakis[1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanolato]aluminat(1-)^[95]
- Lithium-tetrakis[1,1,1-trifluoro-2-methyl-2-propanolato]aluminat(1-)^[95]
- Lithium-tetrakis[2,2,2-trifluoro-1,1-diphenyl-ethanolato]aluminat(1-)^[96]
- Lithium-tetrakis[1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-phenyl-propanolato]aluminat(1-)^[96]

Lithium-tetrakis[1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-phenyl-propanolato]aluminat(1-) ist bis 5.2 V vs. Li/Li⁺ in Dimethoxyethan^[95] stabil (0.07 molar, 25 °C). Lithium-tetrakis[1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanolato]aluminat(1-)^[95] hat bei 25°C eine Leitfähigkeit von 1.02 mS·cm⁻¹ in Acetonitril (c = 0.01 molar, 25 °C). Ein Problem der Salze scheint aber ihre geringe Löslichkeit in den üblichen Batterielösungsmitteln zu sein.

Auch einige Lithium-Chelatoaluminate wurden synthetisiert:^[97]

- Lithium-bis[ethandiolato]aluminat (1-)
- Lithium-tris[ethandiolato]aluminat (3-)

Lithium-Chelatoaluminate mit Carbonsäuren als Ligand sind bekannt, wurden bisher aber nur in wässrigen Systemen hergestellt und charakterisiert.^[98]

Die Synthese neuer elektrochemisch stabiler Lithiumaluminate mit 1,2-Dicarbonsäuren als zweizähnigem Chelatligand, insbesondere des Lithium-bis[oxalato]aluminat(1-), ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit.

4.3 Elektrochemische Charakterisierung neuer Lithiumsalze mit organischen Borat-, Phosphat- und Aluminatanionen

Die synthetisierten Lithiumsalze sollen auf folgende Kriterien elektrochemisch untersucht werden:

- Bestimmung des anodischen Oxidationspotentials an Platin
- Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit κ in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur

4.4 Entwicklung und Konstruktion von Messzellen zur Bestimmung elektrochemischer Eigenschaften von Polymer-Gelelektrolyten

Die Vorteile, Eigenschaften und Strukturen von Polymer-Gelelektrolyten sind ausführlich in Kapitel 2.3.2.1 besprochen. In Kapitel 3.2 werden die Methoden zur Bestimmung von Überföhrungszahlen vorgestellt und es wird deutlich, dass einige Methoden parallel existieren, diese jedoch mit stark voneinander abweichenden Ergebnissen. Zudem sind einige Methoden experimentell aufwändig und langwierig.

Es soll daher eine komfortable Methode zur Bestimmung von Überföhrungszahlen in Polymer-Gelelektrolyten etabliert und die geeigneten Messzellen und Elektroden entwickelt werden.

Ein weiterer Faktor für die Performance eines Polymer-Gelelektrolyten ist dessen Leitfähigkeit. Mit herkömmlichen Leitfähigkeitsmesszellen für flüssige Elektrolyte oder Tauchzellen ist diese Größe nur schwer zu messen.

Die Leitfähigkeiten werden impedanzspektroskopisch gemessen. Die Messung von Leitfähigkeiten in Polymer-Gelelektrolyten, sowie die Entwicklung dafür geeigneter Messzellen ist das abschließende Ziel dieser Arbeit.

5. Synthesekonzepte – Organische Lithiumelektrolyte

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen Synthesewege vorgestellt, auf denen Lithiumsalze für Elektrolyte gewonnen werden können. Ferner wird die Geschichte organischer Lithiumelektrolyte beleuchtet und der aktuelle Stand der Forschung auf dem Elektrolytsektor präsentiert; es werden aber auch Irrwege aufgezeigt. Dieses Kapitel untergliedert sich in Lithiumborate, Lithiumphosphate und Lithiumaluminate.

5.1 Organische Lithiumborate

5.1.1 Synthese aus dem Wässrigen

Die Darstellung von Lithiumspiroboraten aus dem Wässrigen beruht auf der Verschiebung von Gleichgewichten bei der Bildung der tetraedrischen Anionenstruktur. Um das Gleichgewicht zur Produktseite hin zu verschieben, muss entweder das Reaktionsprodukt Wasser aus dem Gleichgewicht entfernt werden oder das Endprodukt muss so schwer löslich sein, dass es aus dem Reaktionsansatz ausfällt.

Abbildung 12 zeigt die Bildung vierfach koordinierter Boratanionen, R ist ein Alkylrest mit unterschiedlichen Substituenten, X ist ein Aryl- oder Alkylrest mit zwei funktionellen

Gruppen, wie sie mit 1,2-Diolen, 1,2-Hydroxycarbonsäuren, 1,2-Hydroxysulfonsäuren oder 1,2-Dicarbonsäuren zur Verfügung stehen.

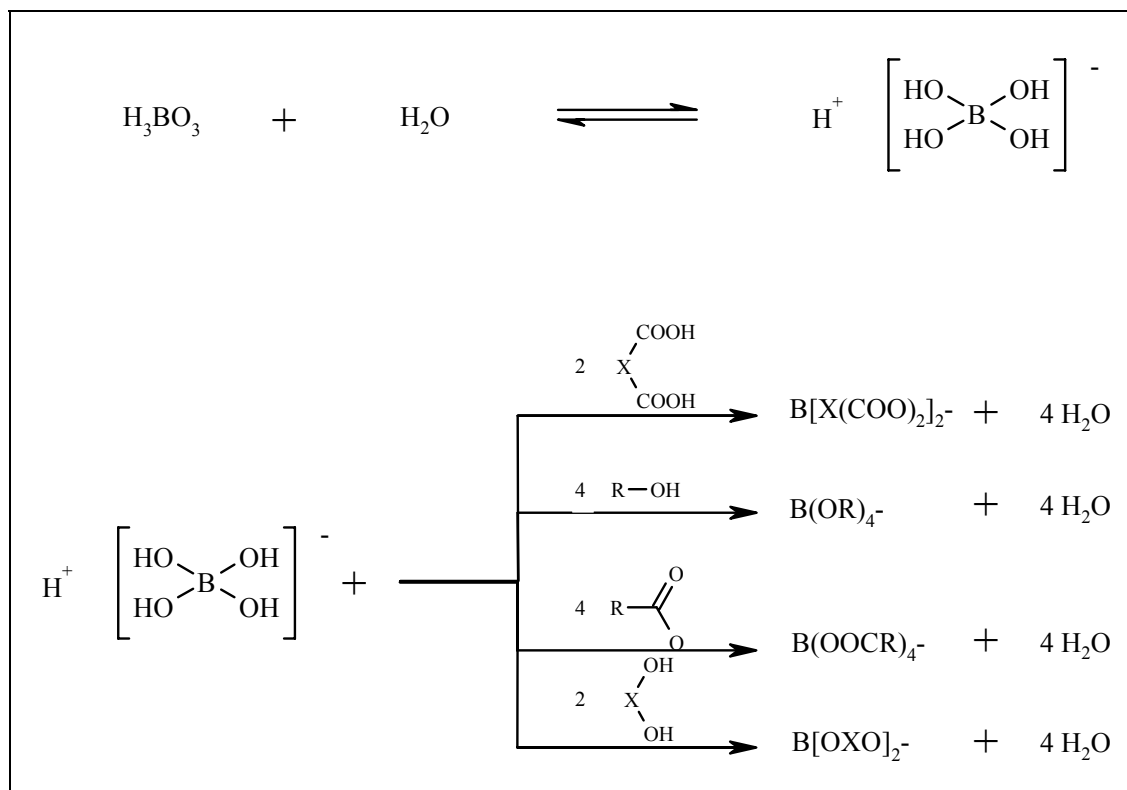


Abbildung 12: Bildung vierfach koordinierter Boratanionen

5.1.2 Festkörperreaktion

Mit dieser Methode können in Analogie zu den genannten Synthesen Spiroborate direkt gewonnen werden. Stöchiometrische Mengen an Borsäure H_3BO_3 , Lithiumhydroxid LiOH und des jeweiligen Liganden werden vermengt und in einem Glasgefäß oberhalb der Schmelztemperatur der Mischung erhitzt. Das entstehende Reaktionswasser lässt sich dadurch leicht aus dem Gleichgewicht entfernen.

5.1.3 Umesterung in aprotischen Lösungsmitteln

Im Gegensatz zu den wässrigen Synthesen können mit dieser Methode sehr gut lösliche und hydrolyseempfindliche Spiroborate dargestellt werden. Ausgangsprodukt ist hier Lithiumtetramethanolatoborat, welches bereits die einkernige, tetraedrische Struktur der

Zielverbindung besitzt. Organische Dicarbonsäuren, Hydroxysäuren und Diole können direkt oder geschützt als Trimethylsilylderivate eingesetzt werden.

Ein Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit der Aufreinigung der Liganden, wenn diese als Silylester vorliegen. Die Ester lassen sich bei relativ milden Temperaturen fraktioniert destillieren.^[99] Abbildung 13 zeigt ein Beispiel zur Gewinnung von Lithium-bis[oxalato]-borat aus Lithium-tetra[methanolato]borat mit Oxalsäurebis(trimethylsilyl)ester.^[89]

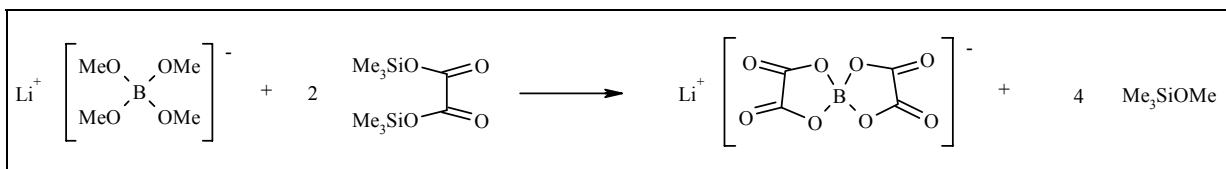


Abbildung 13: Umesterung von Lithium-tetra[methanolato]borat mit einem Silylester

5.1.4 Stand der Forschung

Das Gebiet der Lithiumsalze mit organischen Boratanionen wurde zuerst von unserer Arbeitsgruppe eröffnet.^[84] Diese Klasse der Borate zeichnet sich durch ein hohes anodisches Oxidationspotential aus, zudem ist sie relativ hydrolyseunempfindlich. Tabelle 5 zeigt einen Überblick der Regensburger Lithiumborate.

Einige Lithiumborate sind wie das Lithium-bis[pinakolato]borat sehr schwerlöslich in den gängigen organischen Carbonaten. Hier müssen die anodischen Oxidationspotentiale bzw. die Leitfähigkeiten in Lösungsmitteln hoher Donorzahlen wie DMF oder DMSO bestimmt werden. Solche Lithiumsalze sind aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien ungeeignet.

Eine Vielzahl anderer Arbeitsgruppen haben danach weitere Lithium-chelatoborate synthetisiert, charakterisiert und teilweise patentiert.

So hat z.B. die Firma *Chemetall* 1999 mit der Arbeitsgruppe um Wietelmann et al. ein Lithium-bis[oxalato]borat (LiBOB) entwickelt und patentiert.^[87] Dieses Salz war jedoch nur unzureichend elektrochemisch charakterisiert worden und wurde daher in meiner Diplomarbeit vermessen.^[85] LiBOB zeichnet sich neben seiner herausragenden elektrochemischen Stabilität von mehr als 5.3 V vs. Li/Li⁺ auch durch die extrem einfache Darstellungsweise, sowie die preisgünstigen Ausgangssubstanzen aus.

Neuere und exaktere elektrochemische Untersuchungen bezüglich Verunreinigungen, Tests in Batteriesystemen und Synthesevarianten finden sich neben der Arbeitsgruppe um Angell et al.^[100] auch bei Schweiger^[101].

Angell et al.^[89] entwickelten noch eine Reihe weiterer Borate wie das Lithium-bis[1,2-tetrakis(trifluoromethyl)ethylendiolato(2-)-O,O']borat $\text{LiB}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2]_4$ oder abgekürzt LiBPFPB, welches bis 4.5 V vs. Li/Li^+ stabil ist und eine Leitfähigkeit von $11 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (1 molar in DME bei 25 °C) besitzt.^[88] Ebenso wurden von Angell et al. das Lithium-bis[malonato]borat LiBMB und das Lithium-bis[succinato]borat LiBSB synthetisiert, die wie das Lithium-bis[oxalato]borat aus einer Dicarbonsäure und Borsäure hergestellt werden. Letztere sind jedoch nur begrenzt löslich und sind für flüssige Elektrolytsysteme eher ungeeignet.^[89]

Eine japanische Arbeitsgruppe um Yamaguchi publizierte kürzlich Lithium-tetrakis-[trifluoroacetoxy]borat LiTFAB, welches tetraedrisch von vier Trifluoracetat-Gruppen substituiert ist.^[90] Dieses Lithiumsalz ist bis ca. + 6.7 V vs. Li/Li^+ (1 molar in PC) stabil und zeigt eine Leitfähigkeit von $8.0 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (1 molar in PC/DMC (1:2) bei 25 °C). Nach fünfzig Zyklisierungen an Graphitelektroden zeigt das System immer noch 95 % der anfänglichen Kapazität (1 molar in EC/EMC (3:7)). Ferner wird über deutlich höhere Löslichkeiten des Systems gegenüber den herkömmlichen Lithium-chelatoboraten berichtet.

Für einen anderen Weg zur Erreichung hoher Leitfähigkeiten und hoher elektrochemischer Stabilität entschieden sich Tsujioka et al.^[91] Sie synthetisierten ein asymmetrisches Lithium-difluoro[oxalato]borat. Es wurde eine Leitfähigkeit von $8.6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (1 molar in EC/DMC (1:1) bestimmt, über eine Messtemperatur wird nicht berichtet. Ebenso wurde nur an Aluminium das Spannungsfenster des Elektrolyten bestimmt ($> 5.0 \text{ V}$ vs. Li/Li^+).

Struktur des Anions					
IUPAC-Name	Lithium-bis[1,2-benzodiolato-O, O']borat(1-)	Lithium-bis[3,4,5,6-tetrafluoro-1,2-benzodiolato-O, O']borat(1-)	Lithium-bis[naphthalinato-O, O']borat(1-)	Lithium-bis[phenyldiolato-O, O']borat(1-)	Lithium-bis[pinakolato]borat(1-)
Abkürzung	LiBBB	LiBTfBB	LiBNB	LiBPhB	LiBPB
E_{ox} / V vs. Li/Li^+	3.6	4.1	3.8	4.1	-,-
$K / mS \cdot cm^{-1}$	2.073 , (0.7 molal in EC/DMC (1:1) bei 25 °C)	6.5 , (0.61 molal in EC/DMC (1:1) bei 25 °C)	-,-	schwerlöslich	schwerlöslich
Literatur	[84],[42]	[102],[84],[42]	[44]	[45]	[85],[84]
Struktur des Anions					
IUPAC-Name	Lithium-bis[salicylato]borat(1-)	Lithium-bis[5-fluor-2-olato-1-benzolsulfonato]borat(1-)	Lithium-bis[2,3-pyridinolato(2-)-O, O']borat(1-)	Lithium-bis[oxalato]borat (1-)	
Abkürzung	LiBSaIB	LiBSulfB	LiBPyB	LiBOB	
E_{ox} / V vs. Li/Li^+	4.5	4.5	3.95	5.35	
$K / mS \cdot cm^{-1}$	-,-	-,-	0.8 , (0.7 molal in EC/DMC/PC (4:4:1) bei 25 °C)	-,-	
Literatur	[84],[45]	[46]	[47]	[85],[87]	

Tabelle 5: Regensburger Lithiumborate und deren elektrochemische Eigenschaften

5.2 Organische Lithiumchelatophosphate

5.2.1 Synthesemechanismus

Die Synthesen der Lithiumchelatophosphate^[48] beruhen auf einer Ligandenaustauschreaktion. Als Grundgerüst dient dazu Phosphorpentachlorid, an dem durch Ligandenaustausch das Chlorid substituiert wird. Der erste Reaktionsschritt sollte hierbei zu einer penta-koordinierten oder hexa-koordinierten Zwischenstufe führen (Abbildung 14).

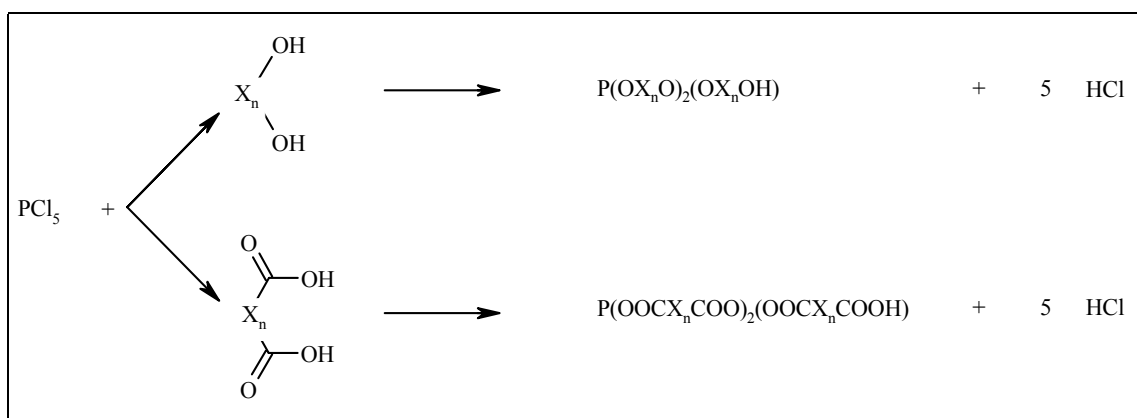


Abbildung 14: Bildung der penta-koordinierten Zwischenstufe

Im zweiten Reaktionsschritt wird durch Zugabe einer geeigneten Lithiumbase das letzte freie O-H- Proton abstrahiert und es bildet sich ein oktaedrisch-koordiniertes Phosphat-anion mit Lithium als Gegenion (Abbildung 15).

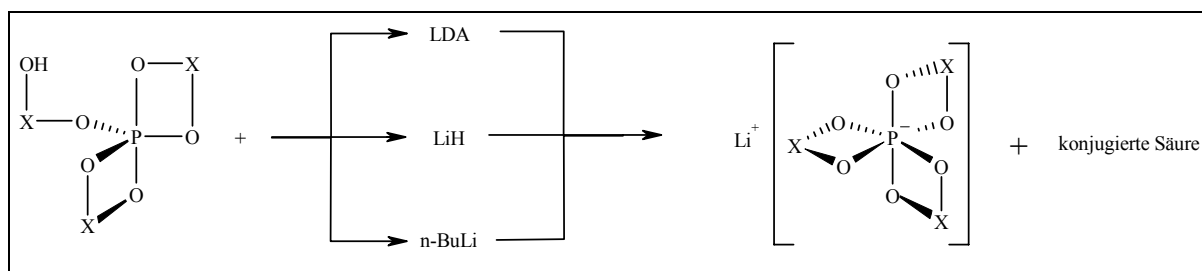


Abbildung 15: Bildung des oktaedrischen Phosphatanions

Beide Teilschritte können endläufig geführt werden, indem man das zweite Reaktionsprodukt, die entsprechende konjugierte Säure, entweder durch Destillation oder durch Austreiben der gasförmigen Produkte entfernt. Hier ist der Ausschluss jeglicher Feuchtigkeit erforderlich, da PCl_5 bereits mit geringen Mengen Wasser hydrolysiert und so unerwünschte Nebenprodukte auftreten können (Abbildung 16):

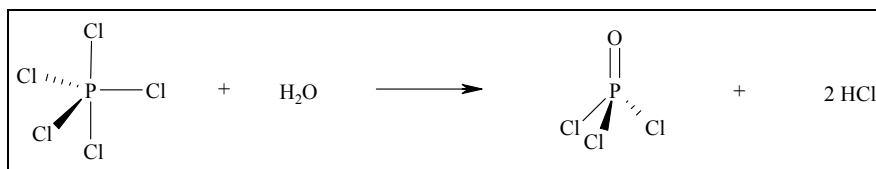


Abbildung 16: Hydrolyse von PCl_5

5.2.2 Stand der Forschung

Handa^[48] gelang es erstmals, ein elektrochemisch stabiles Lithium-chelatophosphat darzustellen, in welchem der Phosphor oktaedrisch von drei Brenzkatechin-Liganden chelatisiert ist, das Lithium-tris[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']phosphat (LiTBP). Dieses Lithiumsalz wurde von Schmid und Eberwein ebenso synthetisiert und ausführlich elektrochemisch charakterisiert.^{[102],[85],[86]}

Parallel dazu wurde ein weiteres analoges Phosphat hergestellt, das Lithium-tris[3-fluoro-1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']phosphat(1-),^{[102],[85],[86]} welches sich verglichen mit dem unfluorierten Derivat durch eine deutlich höhere anodische Stabilitätsgrenze auszeichnet. Publiziert wurde das Phosphat 2002 von Sasaki et al..^[103] Bei den Lithium-chelatoboraten gibt es das zweifach chelatisierte Lithium-bis[oxalato]borat, ein analoges Lithium-chelatophosphatanion wurde von der Gruppe um Wietelmann et al. beschrieben und 2001 patentiert.^[92] Das Lithium tris[oxalato]phosphat ist deutlich über 4 V vs. Li/Li^+ stabil und zeigt eine hohe Leitfähigkeit.

Ein relativ neues Phosphatanion auf Basis des PF_6^- Anions wurde 2001 von Schmidt, Ignatev und Sartori entwickelt^[93] und von Aurbach und Schmidt elektrochemisch charakterisiert.^[94] Das Leitsalz ist ein Phosphat, welches von drei Fluoratomen und von drei CF_3CF_2 Gruppen substituiert ist. Dieses Lithiumsalz wird LiFAP genannt. LiFAP zeigt in den gängigen Carbonat-Lösungsmittelmischungen eine anodische Stabilität von mehr als 5.5 V vs. Li/Li^+ , im Gegensatz zu PF_6^- aber eine viel höhere Hydrolysestabilität. Tabelle 6 zeigt eine Übersicht aller relevanten und bisher bekannten Lithiumphosphate für den potentiellen Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien.

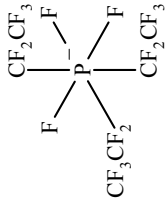
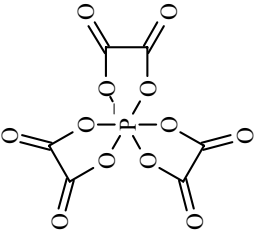
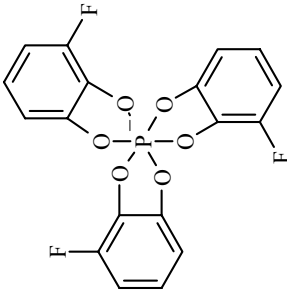
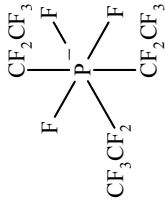
Strukturformel des Anions					
IUPAC-Name	Lithium-tris[oxalato]phosphat		Lithium-tris[3-fluoro-1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']phosphat		
Abkürzung	LiTBP	LiTMFBP	LiTOP	LiFAP	
E_{ox} V⁻¹ vs. Li/Li⁺	3.7	3.95	> 4.0	> 5.5	
κ / mS·cm⁻¹	2.62 , 0.5 molar in EC/DMC (1:1) bei 25 °C	3.16 , 0.5 molar in EC/DMC (1:1) bei 25 °C	-.-	-.-	
Literatur	[48],[102],[85],[86]	[103],[102],[85],[86]	[92]	[93],[94]	

Tabelle 6: Elektrochemische Eigenschaften bekannter Lithium Chelatophosphate

Nach den oben angegebenen Methoden sollte folgendes Phosphat, das Lithium tris[3,4,5,6-tetrafluor-1,2-benzoldiolato(2-)-O,O'}phosphat, dargestellt und elektrochemisch charakterisiert werden können (Abbildung 17).

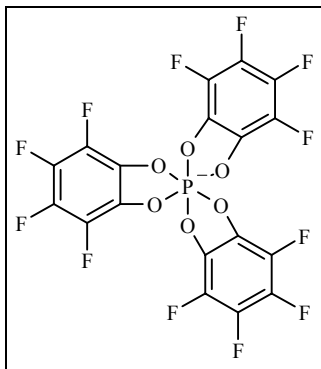


Abbildung 17: Tris[3,4,5,6-tetrafluor-1,2-benzoldiolato(2-)-O,O'}phosphatanion

5.3 Organische Lithiumaluminate

Ein weiteres Feld koordinierender Anionen eröffnet sich neben den Boraten und Phosphaten mit den Aluminaten. In Analogie zu den bekannten vierfach-koordinierten Boratanionen mit verschiedenen Alkoxyliganden, wie beispielsweise das Lithiumtetramethanolatoborat, existieren ähnliche Salze mit Aluminium als Zentralatom.

Nützliche Anionen müssen im Hinblick auf den potentiellen Einsatz in der Energiespeicherung stabil bezüglich Oxidation oder Fragmentierung in Anwesenheit hoch elektrophiler Kationen sein.

Ein ideales Anion sollte eine einzige negative Ladung besitzen, welche möglichst über das ganze Molekölion verschmiert vorliegen sollte. Erreicht werden kann dies unter anderem durch unpolare Bindungen oder Halogene, bzw. Liganden am Zentralatom, bei denen ein ausgeprägter –I - oder –M – Effekt vorliegt.

5.3.1 Koordinationsgeometrien des Aluminiums

Die Metalle der dritten Hauptgruppe unterscheiden sich deutlich vom Nichtmetall Bor. Die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften zwischen Bor und Aluminium sind vornehmlich auf die Erniedrigung der Elektronegativität, auf die Verringerung der Bindungsbereitschaft des s-Valenzelektronenpaares, auf die Abnahme der Neigung zur π -Bindungsbildung und auf die Zunahme der Koordinationstendenz zurückzuführen^[29].

Die vom Aluminiumtrihydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ abgeleiteten, dem Borsäureester $\text{B}(\text{OR})_3$ entsprechenden Aluminiumtrialkolate (Aluminiumalkoxide) $\text{Al}(\text{OR})_3$ sind zum Unterschied von den monomeren Borverbindungen dimer, trimer, tetramer oder polymer. Diese Alkoxide bilden mit Alkalialkoholaten MOR Addukte des Typs $\text{M}[\text{Al}(\text{OR})_4]$, wobei hier ebenso OR-Reste als verbrückende Liganden fungieren können (Abbildung 18).

Aluminium kann demnach in den Koordinationszahlen vier, fünf und sechs auftreten.^[29]

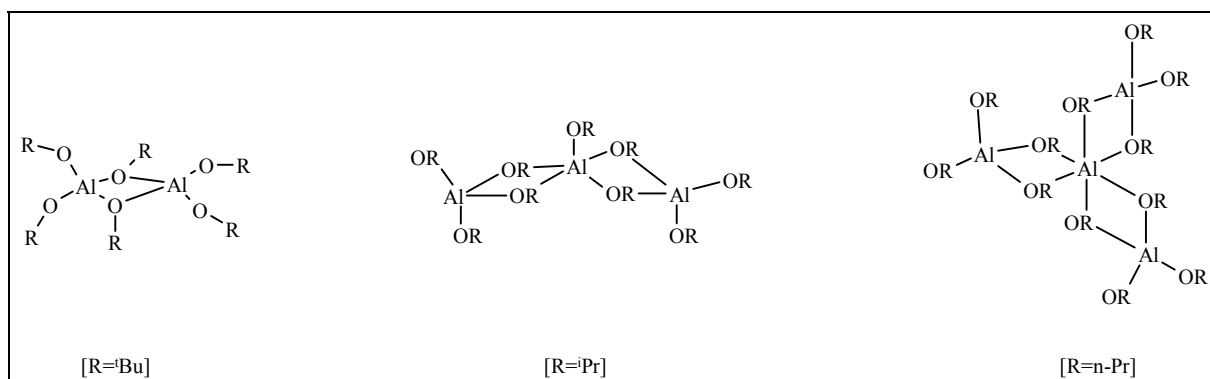


Abbildung 18: Dimere, trimere und tetramere Aluminiumalkoxide

5.3.2 Aluminiumalkoxide

Neben der bekannten Substanzklasse der Lithium-chelatoborate wurde von Strauss et al.^[96] eine neue Klasse von elektrochemisch stabilen Anionen eingeführt, die angeblich auch für den potentiellen Einsatz in Lithiumbatterien geeignet sein sollen.

Dabei handelt es sich um Aluminium, welches vierfach von Alkoxyliganden koordiniert ist. Strauss gelang es mit partiell- oder perfluorierten Alkoholen und Lithiumaluminiumhydrid sowohl thermisch, als auch elektrochemisch stabile Lithiumsalze zu synthetisieren.

Dazu gehören $\text{LiAl}(\text{HFIP})_4$ ^[95], $\text{LiAl}(\text{TFTB})_4$ ^[95], $\text{LiAl}(\text{DPTE})_4$ ^{[96], [95]}, $\text{LiAl}(\text{HFPP})_4$ ^{[96], [95]}.
 ($\text{HFIP}^- = \text{OCH}(\text{CF}_3)_2^-$, $\text{TFTB}^- = \text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2^-$, $\text{DPTE}^- = \text{OC}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2^-$).

Abbildung 19 zeigt eine Auswahl solcher Anionen.

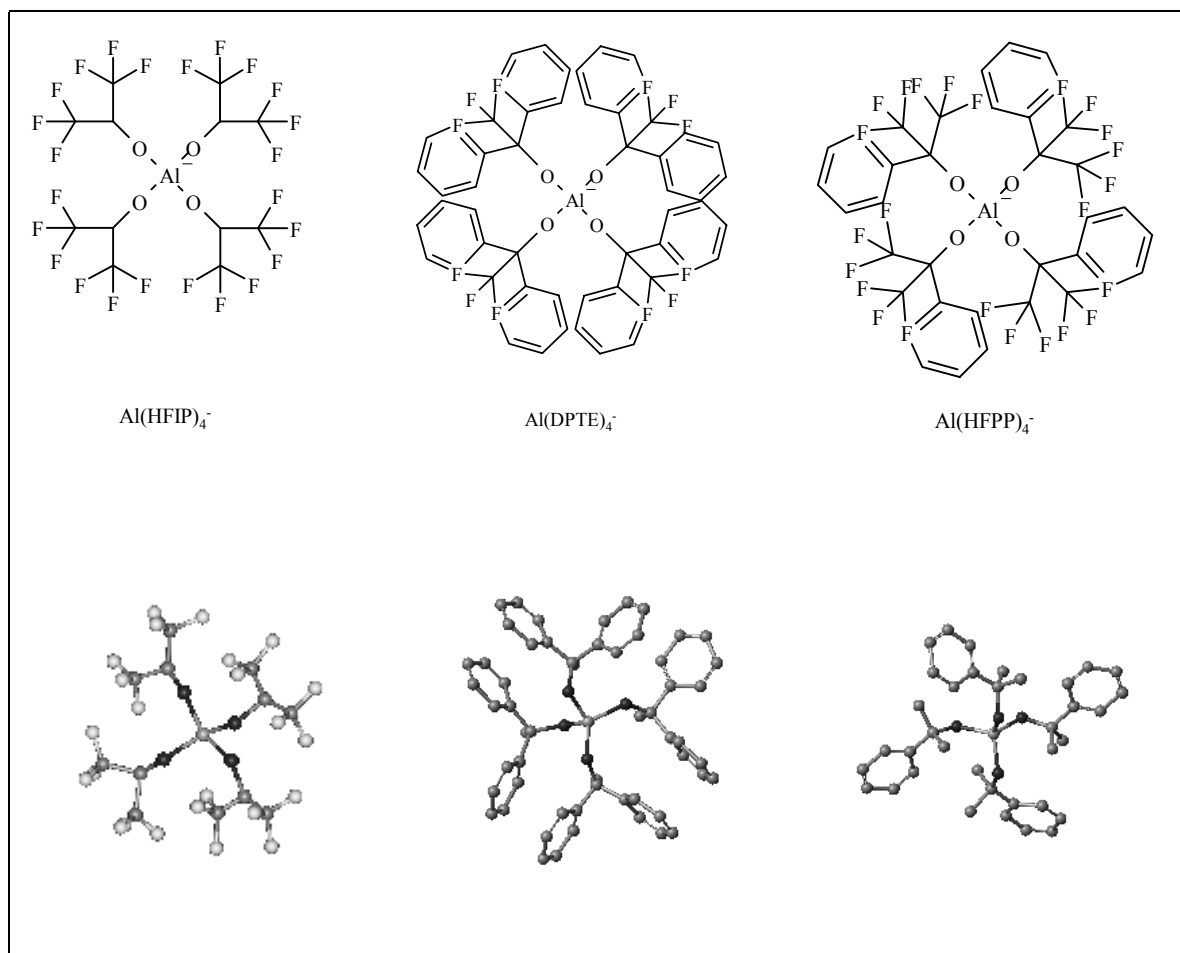
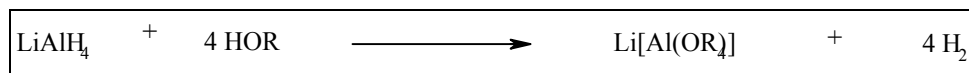


Abbildung 19: Ausgewählte Alkoxyaluminatanionen

$\text{LiAl}(\text{HFPP})_4$ zeigt eine Zersetzungsspannung >5.2 V gegen Li/Li^+ in Dimethoxyethan^[95] (0.07 molar, 25°C). $\text{LiAl}(\text{HFIP})_4$ hat bei 25°C eine Leitfähigkeit von $1.02 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ in Acetonitril ($c=0.01$ molar, 25°C). Ein Problem der Salze scheint aber ihre geringe Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln zu sein, die sie uns als Batterieelektrolyte ungeeignet erscheinen lassen.

5.3.2.1 Syntheseweg

Die Synthesen laufen nach folgendem Schema ab:



Um eine stöchiometrische Umsetzung zu gewährleisten, sollte das Lithiumaluminiumhydrid LiAlH_4 vor Beginn der Synthese aufgereinigt werden. Käufliches LiAlH_4 ist ein durch Verunreinigungen grau gefärbtes Pulver, das durch Umkristallisation in heißem Diethylether gereinigt werden kann^[104]. Durch den Einsatz von gereinigtem LiAlH_4 können die Ausbeuten erheblich gesteigert werden. Zur Aufreinigung von LiAlH_4 siehe Kapitel 7.4.1.

Als Reaktionsmedium wird der getrocknete Fluorchlorkohlenstoff 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (Freon F113) verwendet. Das Lösungsmedium Freon F113 ist nicht in der Lage, sich als potentieller Ligand für das Aluminium anzubieten und somit eine Koordinationsstelle zu blockieren. Die Donorzahl DN für perhalogenierte Lösungsmittel ist annähernd null^[31]. Nach Krossing^[104] lässt sich beispielsweise Diethylether, der zwar eine niedrige Dielektrizitätszahl aber eine relativ hohe Donorzahl ($\text{DN} = 19.2$)^[31] hat, selbst bei hohen Temperaturen und sehr niedrigen Drücken aus Aluminiumalkoxiden nicht entfernen.

Nach Neumüller^[105] lösen diese sich nur in Lösungsmitteln mit hohen Donorzahlen, wie Tetrahydrofuran, Pyridin oder DMSO. $\text{LiAl(OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ist zum Beispiel nur in heißem THF ($\text{DN} = 20$)^[31] oder heißem DMSO ($\text{DN} = 29.8$)^[31] löslich.

Der Grund dafür liegt laut Literatur^[105] darin, dass sich Koordinationspolymere ausbilden, die durch starke Lithium-Sauerstoff-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Gezeigt wurde dies durch NMR-Messungen, welche einige verbrückende aber nur zwei terminale Benzylreste zeigen.

Ein weiteres Feld auf dem Gebiet der Aluminiumalkoxide wurde von Laine^[97] et al. eröffnet. Laine gelang es Aluminium mit Diolen zu chelatisieren. Als Beispiel ist hier das sechsfach von O-Atomen koordinierte $\text{Li}_3\text{Al(OCH}_2\text{CH}_2\text{O)}_3$, Lithium-tris[ethandiolato]-aluminat (3-) genannt.

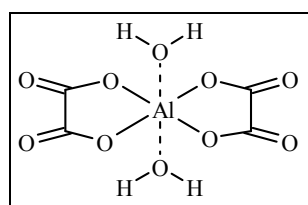
Ausgangssubstanz ist in diesem Fall nicht Lithiumaluminiumhydrid sondern Aluminiumoxid Al_2O_3 und Lithiumhydroxid. Diese werden mit einem großen Überschuss Ethylen glykol und Ethanol refluxiert und das Wasser azeotrop abdestilliert. Das Produkt ist löslich in Methanol, aber schwerlöslich in Acetonitril.

3,1-Salze sind nach unseren Erkenntnissen jedoch als Batterieelektrolyte ungeeignet.

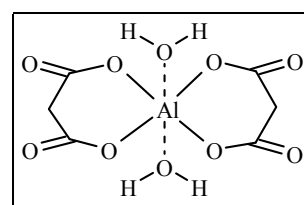
5.3.3 Aluminiumcarboxylate

Analog den Lithiumboraten ist es auch möglich Aluminium mit Carbonsäuren zu komplexieren. 1976 gelang es Merkl^[98] im Wässrigen einen Komplex aus Aluminium und Oxalsäure herzustellen. Aus mit Quecksilber aktiviertem Aluminium und Oxalsäure bildet sich ein Polymer. Nachteilig an diesem Reaktionstyp ist die Tatsache, dass die Reaktion im Wässrigen stattfindet und daher am Aluminium zwei H_2O Moleküle koordiniert sind. Zudem ist die angegebene Reaktionszeit von vier Wochen unverhältnismäßig lang.

Tapparo^[106] synthetisierte aus Aluminiumnitrat und Malonsäure einen ähnlichen Komplex. Auch hier ist die wässrige Synthese und die extrem lange Reaktionszeit von mindestens einer Woche unvorteilhaft. Die Anionen werden in Abbildung 20 gezeigt.



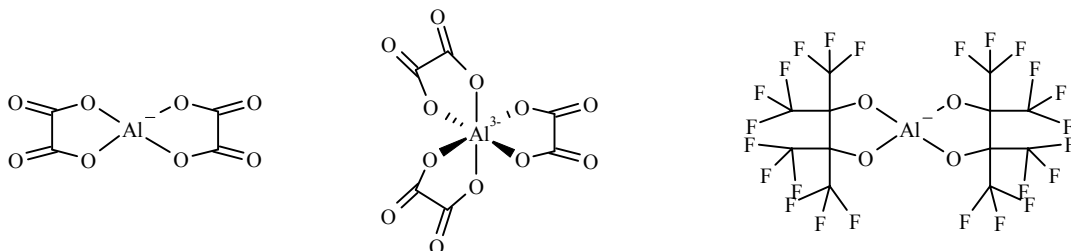
Bisoxalatoaluminat(1-)-dihydrat



Bismalonatoaluminat(1-)-dihydrat

Abbildung 20: Ausgewählte Carboxylataluminate

Folgende potentiell elektrochemisch stabilen Aluminatanionen sollten sich demnach anhand der bekannten Informationen als Lithiumsalz synthetisieren lassen (Abbildung 21).



Bisoxalatoaluminat (1-) Trisoxalatoaluminat (3-) Bis(pentafluorophenyl)aluminat (1-)

Abbildung 21: Potentielle elektrochemisch stabile Aluminatanionen

6. Analytische Methoden

6.1 Wassergehaltsbestimmung^[107]

Die Bestimmung des Wassergehaltes von Lösungsmitteln, Elektrolyten, Polymeren und deren Mischungen wurde durch eine coulometrische Titration nach der Methode von Karl Fischer durchgeführt.

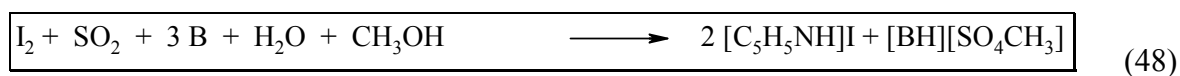
Die Karl-Fischer-Methode beruht auf folgendem Prinzip.

Die zu untersuchende Substanz wird in eine Lösung eingegeben, die im wesentlichen Methanol, Pyridin oder eine andere Hilfsbase B, SO₂ und Jodid enthält.

An einer Platinelektrode wird elektrochemisch Jod erzeugt (Gleichung (47)).



Das erzeugte Jod reagiert in der Lösung nach folgender Gleichung (48):



Das elektrochemisch erzeugte Jod reagiert im Verhältnis 1:1 mit dem in der Lösung enthaltenem Wasser. Ist der Äquivalenzpunkt überschritten, so wächst die Konzentration

an freiem Jod in der Lösung an. Das Redoxpaar Jod/Jodid kann am Äquivalenzpunkt mit Hilfe einer Platindoppelelektrode amperometrisch oder potentiometrisch detektiert werden. Die Integration des Stromes liefert nach dem Faradayschen Gesetz die Menge des in der Messlösung enthaltenen Wassers.

Die Wassergehaltsbestimmung wird auf einem *Mitsubishi Moisturemeter Model CA-20* durchgeführt. Die Nachweisgrenze beträgt 10 µg H₂O. Die Genauigkeit beträgt ± 3 ppm im Bereich von 10 ppm bis 1000 ppm.

Die Analysen werden wie folgt durchgeführt:

Eine gasdichte Hamilton-Spritze wird mit H₂O und Aceton p.a. gereinigt und mindestens eine Stunde im Vakuumtrockenschrank bei ca. 50 mbar und 60 °C ausgeheizt.

Anschließend wird die Spritze in den Handschuhkasten eingeschleust und mit der zu untersuchenden Messlösung befüllt. Man benötigt 1 bis 2 mL Messlösung. Die Spitze der Nadel wird mit einem Gummistopfen verschlossen, die Spritze ausgeschleust und gewogen. Unmittelbar nach der Wägung wird die Messlösung in den Wasserbestimmungsautomaten eingespritzt. Durch Rückwiegen der Spritze erhält man die exakte Masse der eingespritzten Messlösung. Die Ausgabe des Wassergehaltes wird in µg angezeigt, mit der sich der Wassergehalt in ppm (µg H₂O in 1 g Messlösung) leicht berechnen lässt.

6.2 Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung der Schmelzpunkte der Produkte und Edukte wurde auf einer Schmelzpunktmessapparatur vom Typ *Büchi 510* durchgeführt.

6.3 Differentialthermoanalyse DTA

DTA Messungen wurden mit dem Gerät *Linseis L62 DTA*, Programmpaket: *Linseis, Windows Version 2.18*, durchgeführt.

6.4 NMR-Spektroskopie

NMR-Messungen wurden von der hauseigenen NMR-Abteilung durchgeführt.

Geräte: *Bruker AVANCE 300*: ^1H -NMR und ^{13}C -NMR (300,13 MHz)

Bruker AVANCE 400: ^{19}F -NMR und ^{31}P -NMR und ^1H -NMR (400,13 MHz)

Bruker AVANCE 600: ^{11}B -NMR und ^1H -NMR (600,13 MHz)

Die jeweilige Messfrequenz und das verwendete NMR-Lösungsmittel sind bei den Spektren explizit angegeben. Der interne Standard bei ^1H -NMR und bei ^{13}C -NMR ist TMS (Tetramethylsilan), bei ^{31}P -NMR ist der externe Standard 85 %ige H_3PO_4 , bei ^{11}B -NMR ist der externe Standard $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ und bei ^{19}F -NMR ist der externe Standard CFCl_3 . Alle Spektren werden, soweit nicht anders beschrieben, nach 1.Ordnung ausgewertet.

Zur Kennzeichnung und Beschreibung der Multiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet (Tabelle 7):

Abkürzung	Aufspaltung
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
sept	Septett
m	Multiplett

Tabelle 7: NMR-Multiplizitäten

In ^{13}C -NMR-dept-Spektren sind positive Signale (CH_3 und CH) mit „+dept“ und negative Signale (CH_2) mit „-dept“ bezeichnet („dept“ : distortionless enhancement by polarisation transfer).ⁱⁱⁱ

ⁱⁱⁱ Mein besonderer Dank gilt hier Herrn Dr. T. Burgemeister und Herrn F. Kastner für die Aufnahme der Kernresonanzspektren und der Hilfestellung bei der Auswertung der Spektren.

6.5 Massenspektrometrie^[108]

Zur Untersuchung der Substanzen wurden folgende Methoden herangezogen.

- Elektronenspray-Ionisation Massenspektrometrie (ESI-MS)
- Electron Impact Mass Spectrometry (EI-MS)
Elektronenstoss-Massenspektrometrie

Diese Messungen wurden auf dem Gerät Varian Mat311A durchgeführt.

Die jeweiligen Matrizen sind bei den Ergebnissen angegeben. Molekülanionen werden mit M^{-*} und Molekülkationen mit M^{+*} bezeichnet. Die Intensitäten weiterer Molekülfragmente werden relativ zum stärksten Signal angegeben.

6.6 Elementaranalyse

Die Analysen wurden vom mikroanalytischen Labor der Universität Regensburg durchgeführt. Die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff erfolgt durch Verbrennungsanalyse, die Bestimmung von Lithium erfolgt durch AAS.

6.7 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurde auf einem IPDS-Diffraktometer von *STOE & CIE*, Darmstadt, durchgeführt. Die Strahlungsquelle ist Mo- K_{α} , der Monochromator besteht aus Graphit. Die Berechnung der Struktur erfolgte mit Hilfe der *SIR-97*^[109]-und der *SHELX-97*^[110]-Software.

7. Synthese der Salze

Alle Syntheseschritte werden, soweit nicht anders angegeben, unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Atmosphäre durchgeführt. Zu diesem Zweck werden die Synthesen unter Argongas (Linde, Argon 99.996%) durchgeführt, welches zur Entfernung von Spurengasen wie O₂, CO₂ und Wasserdampf in einer Kolonnenkaskade, befüllt mit Kupferkatalysator, CaCl₂ und Sicapent[®], nachgereinigt wird. Die Bezeichnung „Ölpumpenvakuum (ÖV)“ bezieht sich auf einen Druckbereich von 10 mbar bis 1 mbar, „Hochvakuum (HV)“ auf einen Druckbereich von 1 mbar bis 10⁻³ mbar. Die Bezeichnung „Raumtemperatur (RT)“ bedeutet, die Temperatur liegt zwischen 20 °C und 25 °C.

7.1 Synthese der Liganden

7.1.1 3,4,5,6-Tetrafluor-1,2-dihydroxybenzol

7.1.1.1 Kaliumpentafluorphenolat (1-)

Reaktionsgleichung:

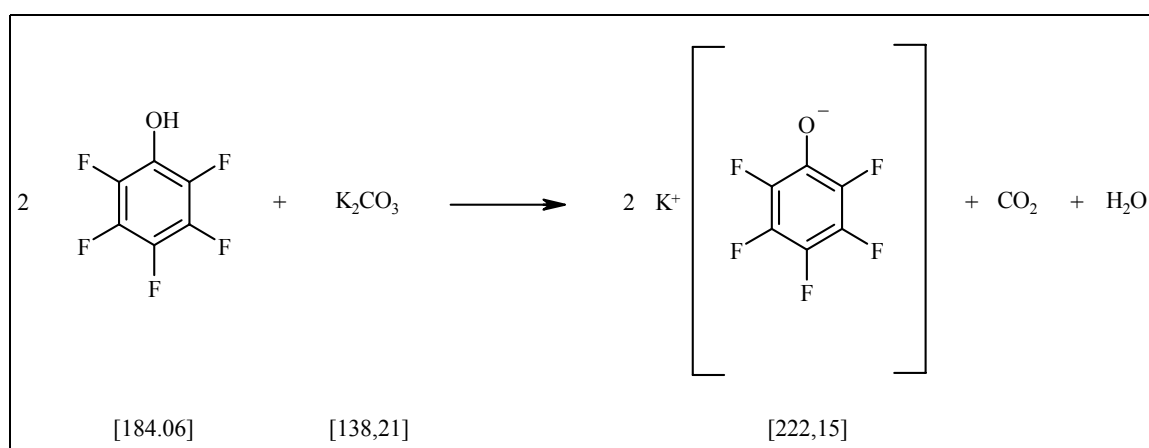


Abbildung 22: Syntheseweg zur Darstellung von Kaliumpentafluorphenolat (1-)

Die Synthese von 3,4,5,6-Tetrafluor-1,2-dihydroxybenzol erfolgt nach Barthel et al.^[42] und wurde modifiziert von Schmid.^[102]

100.0 g (0.543 mol) Pentafluorphenol (ABCR, 99%) werden in einem 1000 mL Rundkolben in 250 mL destilliertem Wasser bei RT gelöst. Unter Rühren gibt man portionsweise 48.4 g (0.350 mol) Kaliumcarbonat K_2CO_3 (Fluka, z.S.) zu, wobei unter kräftigem Aufschäumen eine rege Gasentwicklung einsetzt. Die anfangs klare Lösung wird durch weitere Zugabe von K_2CO_3 von bereits ausfallenden Kristallen getrübt. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Zugabe im Ölbad auf ca. 90°C erhitzt, gerührt und gerade soviel Wasser (50 mL) zugegeben, dass die Lösung klar ist. Das Reaktionsgemisch wird im Ölbad langsam auf RT abgekühlt. Ab 50°C fallen die ersten farblosen Kristallnadeln aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird das Reaktionsgemisch 15 h bei RT und

24 h bei +4°C im Kühlschrank aufbewahrt. Der Feststoff wird im kalten Zustand über eine G4-Glasfritte abgesaugt und dreimal mit je 40 mL eiskaltem, destilliertem Wasser gewaschen. Das Produkt wird 6 h bei 100°C im ÖV in einem Rundkolben vorgetrocknet, anschließend in ein Schlenkrohr überführt und 24 h bei 135°C im ÖV bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 97.77 g (0.44 mol, 81.1%) farblose, nadelförmige Kristalle

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 240°C

7.1.1.2 5,6,7,8-Tetrafluor-1,4-benzodioxan

Reaktionsgleichung:

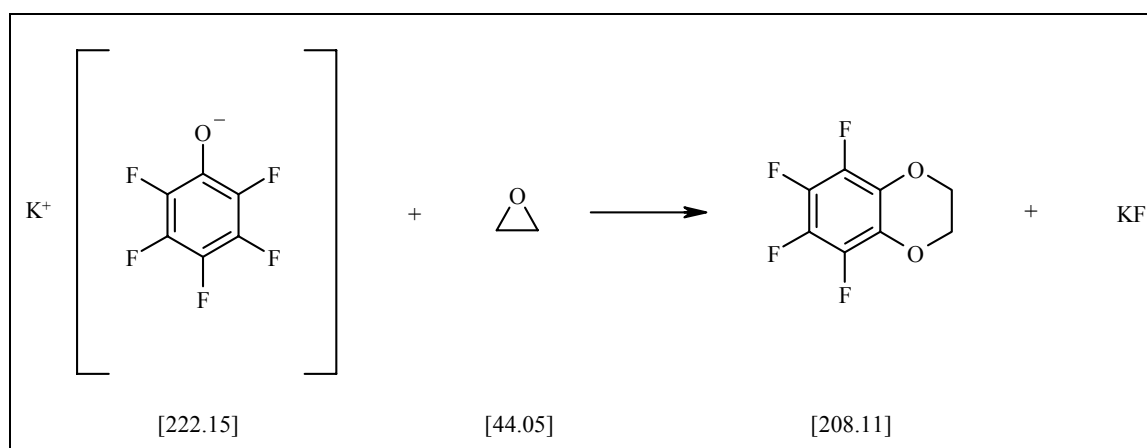


Abbildung 23: Syntheseweg zur Darstellung von 5,6,7,8-Tetrafluor-1,4-benzodioxan

In einem 1000 mL Spezialglasgefäß werden 200 mL Dimethylsulfoxid DMSO (Merck KGaA, SeccoSolv[®], getrocknet, aufbewahrt unter Molsieb 0.4 nm, 200 ppm H₂O) vorgelegt und im Ölbad auf 175°C erhitzt. Das Spezialglasgefäß besteht aus einem 1000 mL Rundkolben mit zwei Zuleitungsrohren, die jeweils in eine Glasfritte münden. Die Enden der Zuleitungen sind mit *Rotaflö*-Hähnen absperribar. Durch den einen Hahn wird Ethylenoxid (Fluka, purum > 99.8%), durch den anderen Argon geleitet. Der Gasstrom kann mit den *Rotaflö*-Hähnen eingestellt werden. Die Apparatur ist mit einem Blasenähler verbunden, durch den die Gase in den Abzugskamin entweichen können. Um möglichst hohe Ausbeuten zu erzielen, müssen gleichmäßige Stoffmengenströme eingestellt werden.

97.77 g (0.44 mol) Kaliumpentafluorphenolat (1-) werden in 350 mL DMSO bei RT gelöst und in einen Tropftrichter mit Druckausgleich überführt. Bei einer Temperatur von ca. 175°C werden unter kräftigem Rühren innerhalb von 5 h die 350 mL Phenolatlösung zugetropft und im Gegenstrom die etwa doppelte Stoffmenge Ethylenoxid (Fluka, purum, >99.8%) aus einer Druckgasflasche eingeleitet. Durch Differenzwägung der Druckgasflasche werden annähernd die gewünschten Stoffmengenströme eingestellt. Die Gesamtzugabe an Ethylenoxid beträgt hier 58 g. Nach vollendeter Zugabe wird noch eine weitere Stunde bei 175°C gerührt und nochmals 5 g Ethylenoxid eingeleitet. Der Ansatz wird auf 60°C abgekühlt, 24 h gerührt und hierauf auf ca. 1 kg Eis gegossen, wobei ein flockiger, hellbrauner Niederschlag ausfällt. Dieser wird über eine G3-Glasfritte abgesaugt und 5 mal mit je 70 mL Eiswasser gewaschen und gründlich ausgepresst. Das Produkt wird 24 h bei 60°C im ÖV getrocknet und zwei weitere Tage im Exsikkator über *Sicapent*[®] aufbewahrt. Auf eine weitere Aufreinigung des Rohproduktes wird verzichtet.

Ausbeute: 59.1 g (0.284 mol, 64.5%) hellbraunes Pulver

Schmelzpunkt: 72-75°C

7.1.1.3 3,4,5,6-Tetrafluor-1,2-dihydroxybenzol

Reaktionsgleichung:

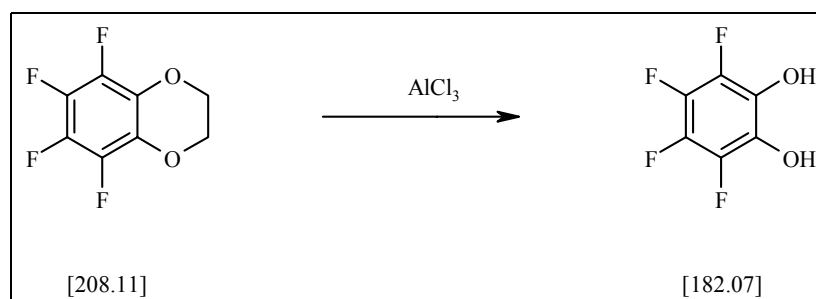


Abbildung 24: Syntheseweg zur Darstellung von 3,4,5,6-Tetrafluor-1,2-dihydroxybenzol

220.0 g Aluminiumchlorid AlCl_3 (Merck KGaA, z.S.) werden in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre fein gemörsert. Hierauf wird das AlCl_3 in einen 1000 mL Rundkolben überführt und in 600 mL Benzol (Merck KGaA, z.S.) suspendiert.

59.1 g 5,6,7,8-Tetrafluor-1,4-benzodioxan werden in 100 mL Benzol suspendiert und ebenfalls in den 1000 mL Rundkolben überführt. Das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei es sich schwarz verfärbt und eine starke Gasentwicklung durch freiwerdenden Chlorwasserstoff HCl einsetzt. Die Reaktionszeit beträgt bei Siedehitze 7 h. Nach Beendigung der Reaktion wird die Mischung vorsichtig auf ca. 1 kg zerstoßenes Eis gegossen. Hierbei kommt es zu einer heftigen Reaktion des im Überschuss zugesetzten AlCl_3 mit Wasser. Portionsweise wird das Benzol im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und die wässrigen Phasen vereinigt. Durch Zugabe von halbkonzentrierter Chlorwasserstoff-Säure HCl wird ein pH-Wert von ca. 1 eingestellt. Man erhält eine wässrige, gelbliche Phase und einen dunkelbraunen, öligen Feststoff, der über einen Faltenfilter abgetrennt wird. Der Feststoff wird erneut in Wasser aufgeschlämmt und ca. 1 h gekocht. Erneut wird abfiltriert, der Rückstand verworfen und die wässrigen Phasen vereinigt. Am Rotationsverdampfer wird unter vermindertem Druck die Lösung auf ca. 300 mL eingengt und in einen 1000 mL Scheidetrichter überführt. Es wird viermal mit je 80 mL Diethylether (Merck KGaA, z.S.) extrahiert. Zur Erhöhung der Ausbeute wird der wässrige Rückstand nochmals eine Woche an einem flüssig-flüssig Extraktor mit Diethylether kontinuierlich extrahiert. Die Etherextrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält ein hellbraunes, öliges Produkt, welches zur besseren Kristallisation in eine Teflonschale gegossen und ca. 48 h an Luft gelassen wird. Es bilden sich hellbraune Kristallnadeln. Das Produkt wird zur Reinigung noch zweimal bei 60°C im ÖV sublimiert. Die Trocknung zur weiteren Verwendung ist im nächsten Abschnitt beschrieben.

Ausbeute: 34.3 g (0.188 mol, 66.2%)

Schmelzpunkt: Schmelzbereich: $70\text{--}74^\circ\text{C}$

Analytik: $^1\text{H-NMR}$: (50 mg in 0.8 mL CDCl_3): s (5.84 ppm)

$^{13}\text{C-NMR}$: (50 mg in 0.8 mL CDCl_3): m (129.6-129.95 ppm), $^2J_{\text{C,F}} = 12 \text{ Hz}$
 d von m (135.58 ppm), $^1J_{\text{C,F}} = -247 \text{ Hz}$
 $^2J_{\text{C,F}} = 14 \text{ Hz}$
 d von m (137.71 ppm), $^1J_{\text{C,F}} = -233 \text{ Hz}$

Elementaranalyse:

	Kohlenstoffgehalt	Wasserstoffgehalt
gefunden	38.77 %	1.79 %
erwartet	39.58 %	1.10 %

7.1.1.4 Trocknung von 3,4,5,6-Tetrafluor-1,2-dihydroxybenzol

Das zweifach sublimierte Produkt ist noch stark wasserhaltig. Durch Karl-Fischer-Titration wurden Wassergehalte von mehr als 1000 ppm beobachtet. Nur durch Sublimation des Endproduktes lässt sich offensichtlich das Restwasser nicht entfernen. Als Trocknungsmethode für diese Substanz wird die Methode der azeotropen Destillation mit Benzol angewandt. Benzol bildet mit Wasser ein azeotropes Gemisch bei 9% Wassergehalt, dessen Siedepunkt bei 69,2 °C liegt. Die Bildung des Azeotrops erfolgt sowohl in homogenen als auch in heterogenen Systemen. Daher ist es möglich auch schwer- bzw. unlösliche Substanzen zu trocknen, wenn auch mit höherem zeitlichen Aufwand.

3,4,5,6-Tetrafluor-1,2-dihydroxybenzol ist in Benzol sehr gut löslich. Die benötigte Menge an 3,4,5,6-Tetrafluor-1,2-dihydroxybenzol wird bei RT in getrocknetem Benzol in einen Rundkolben überführt und 24 h am Wasserabscheider refluxiert. Etwa 30 mL des Vorlaufs werden verworfen. Nach beendeter Trocknung wird das Benzol am ÖV abgezogen und das Produkt getrocknet. Um Photoreaktionen des Liganden auszuschließen, wird dieser unter Lichtausschluss unter Argon aufbewahrt.

7.1.2 Synthese von Lithium-1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanolat (LiHFIP)

Reaktionsgleichung:

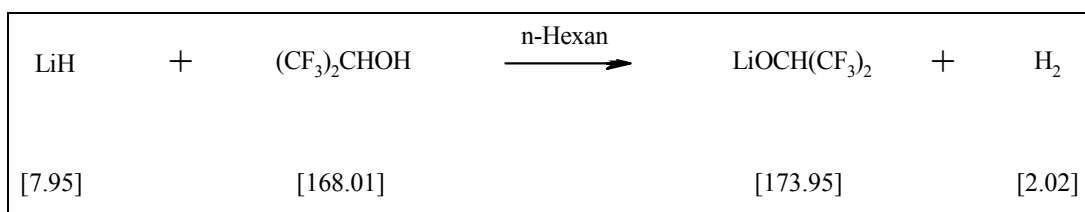


Abbildung 25: Syntheseweg zur Darstellung von Lithium-1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanolat

1.94 g (0.245 mol) Lithiumhydrid LiH (Fluka, z.S.) werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre bei 0°C in 100 mL n-Hexan (Merck KGaA, p.a., getrocknet über Molsieb 3 Å) aufgeschlämmt. Über einen Tropftrichter werden innerhalb von 3 h 60.0 g (0.357 mol) 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (Merck KGaA, *Uvasol*[®] >99.8%) langsam zugetropft, wobei eine heftige Gasentwicklung einsetzt. Hierbei muss auf strikte Eiskühlung geachtet werden. Ab und zu wird das Zutropfen unterbrochen und die Apparatur etwa drei Minuten lang mit Argon gespült. Während der Zugabe bilden sich farblose Flocken, die den Rührstab verkleben können und somit am Durchmischen hindern. In diesem Fall sollte die Zugabe sofort unterbrochen und mit einem Spatel die Verklebungen entfernt werden. Nach beendeter Zugabe wird der Reaktionsansatz langsam auf RT erwärmt und weitere 2 h gerührt.

Es bilden sich zwei flüssige Phasen, von denen die obere n-Hexan-Phase verworfen wird. Die untere Phase wird bei RT eine Stunde am ÖV getrocknet und anschließend in eine Sublimationsapparatur überführt. Das Rohprodukt wird bei 70°C im ÖV zweimal sublimiert.

Ausbeute: 19.26 g (0.111 mol, 45.2 %) farblose, nadelförmige Kristalle

Analytik:

^1H -NMR: 100 mg in 0.8 mL CD_3CN , TMS extern: sept (4.46 ppm)

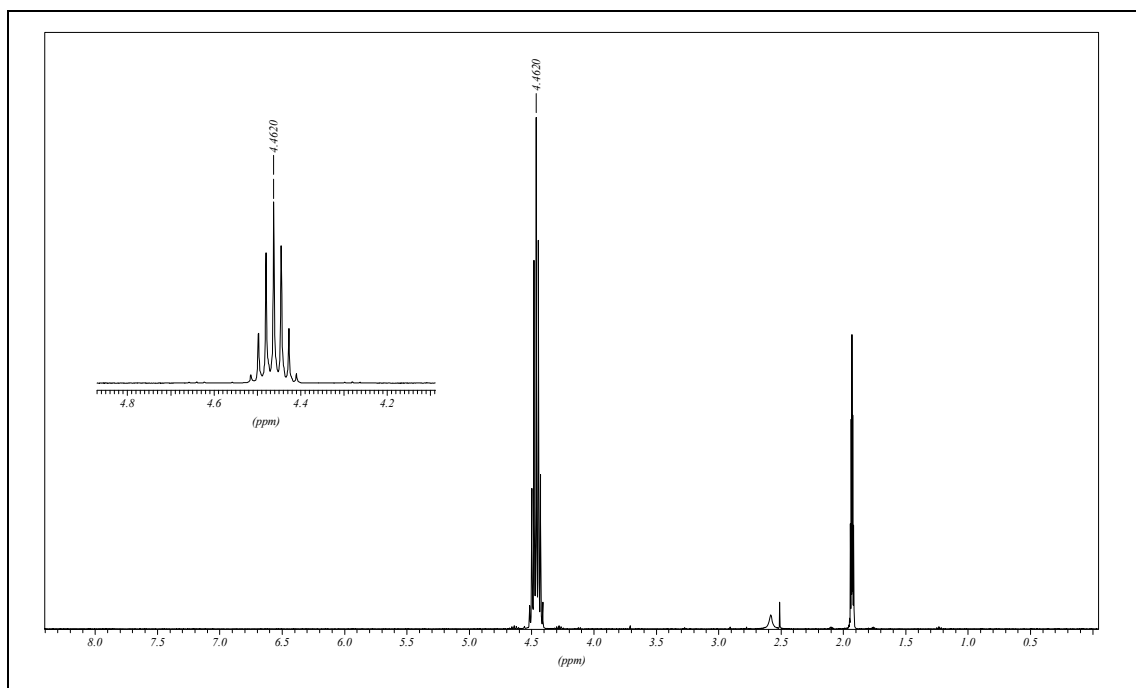


Abbildung 26: ^1H -NMR von LiHFIP

^{13}C -NMR: 100 mg in 0.8 mL CD_3CN , TMS extern: sept (74.80 ppm)
q von d (125.50 ppm)

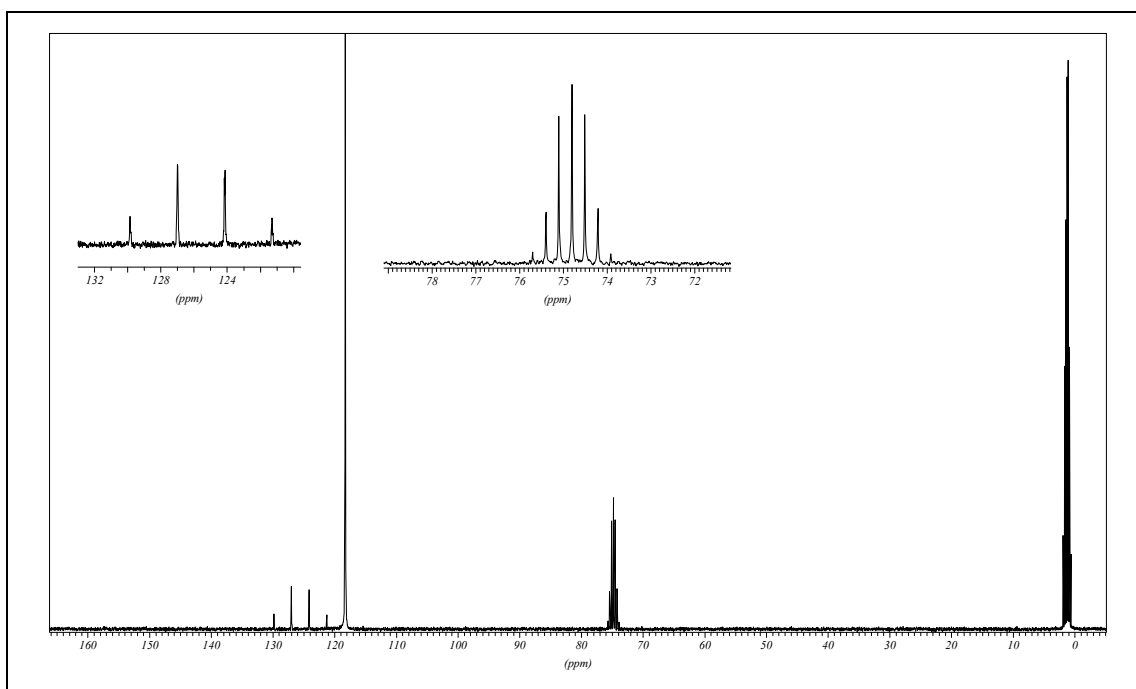


Abbildung 27: ^{13}C -NMR von LiHFIP

^{19}F -NMR: 100 mg in 0.8 mL CD_3CN , CFCl_3 extern: d (-75.82 ppm)

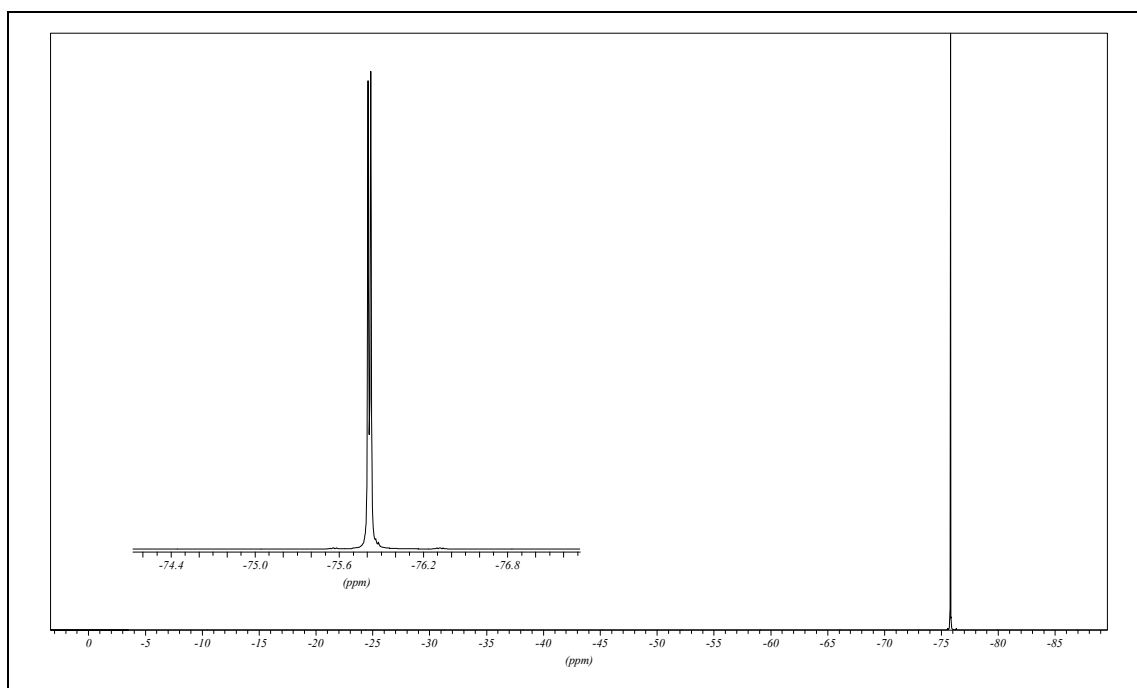


Abbildung 28: ^{19}F -NMR von LiHFIP

7.2 Synthese der Phosphate

7.2.1 Synthese von Lithium-tris[3,4,5,6-tetrafluor-1,2-benzoldiolato (2-)-O,O']-phosphat(1-)^[86]

Reaktionsgleichung:

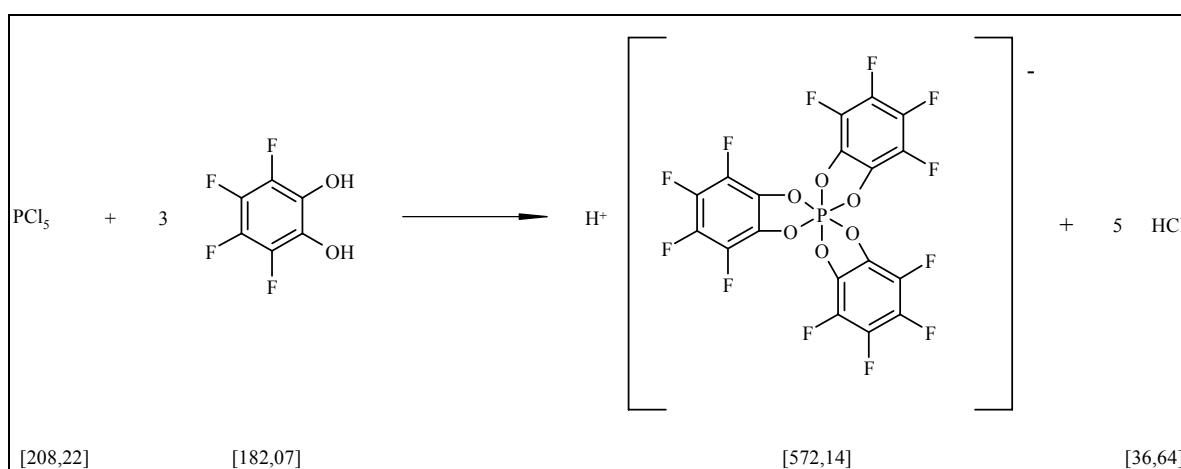


Abbildung 29: Syntheseweg zur Darstellung von $\text{H}^+[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{O}_2)_3]^-$

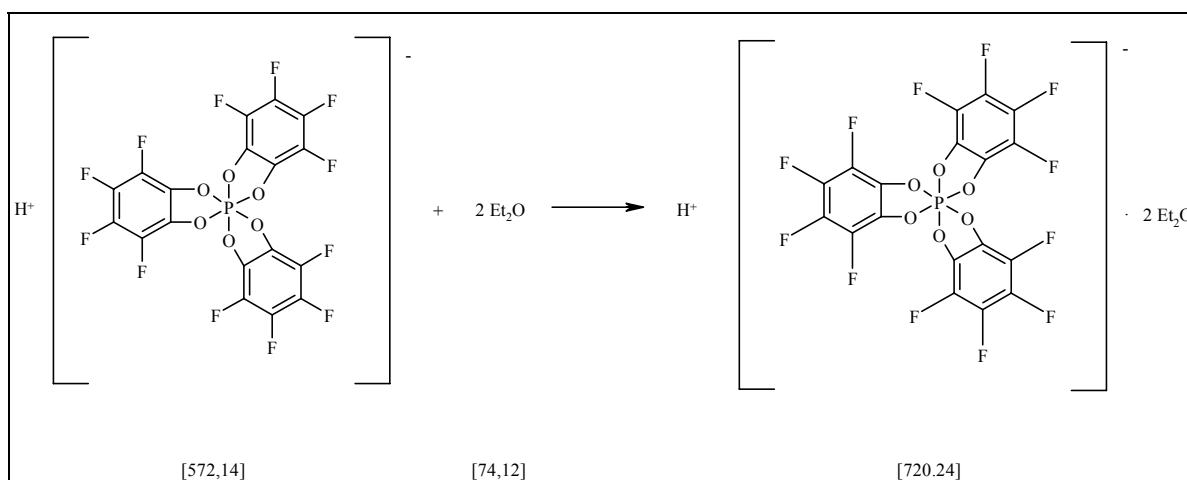


Abbildung 30: Bildung des Diethyletherats $\text{H}^+[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{O}_2)_3]^- \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$

15.0 g (0.082 mol) 3,4,5,6-Tetrafluorocatechol werden unter Argon-Schutzgas in 100 mL getrocknetem Diethylether bei RT gelöst. Zu dieser klaren Lösung wird in kleinen Portionen die stöchiometrische Menge an PCl_5 Phosphorpentachlorid (Merck KGaA, z.S.) zugegeben, wobei eine kräftige Gasentwicklung einsetzt. Während der Zugabe fällt aus der klaren Lösung ein farbloser Niederschlag aus. Um die Reaktion zu vervollständigen und den entstehenden Chlorwasserstoff zu entfernen, wird in regelmäßigen Abständen die Apparatur mit Argon (99.9996 %) gespült. Sobald keine Gasblasen mehr entstehen, wird der Ansatz auf Siedetemperatur aufgeheizt und 3 h refluxiert. Die Lösung wird im noch heißen Ölbad auf RT abgekühlt; ein farbloser Feststoff fällt aus. Die Mutterlauge wird mit einer Pipette entfernt und verworfen.

Das Rohprodukt wird zweimal mit eiskaltem Diethylether gewaschen, um restlichen Chlorwasserstoff zu entfernen, der in Diethylether sehr gut löslich ist. Die flüssige Phase wird erneut abdekantiert und die Kristalle unter Argon im Eisfach aufbewahrt. Aus der Röntgenstrukturanalyse wird offensichtlich, dass es sich hierbei um einen Etherkomplex handelt (siehe unten).

Ausbeute: solvatisiertes Diethyletherat, kurz $\text{HX} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$: 11.47 g (58 %).

Analyse: ^{31}P -NMR: 100 mg in 0.8 ml DMSO-d_6 : s: -71.345 ppm

7.2.2 Aufreinigung und Umkristallisation von $\text{HX} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$

Zur Umkristallisation der solvatisierten Säure $\text{HX} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$ ist folgendes Vorgehen empfehlenswert.

Das Rohprodukt wird in 30 ml Diethylether suspendiert und zum Sieden erhitzt. Während des Siedens wird über den Rückflusskühler unter einem leichten Argonstrom tropfenweise Dimethylcarbonat DMC (Merck KGaA, *selectipur*®) zugegeben. Wichtig ist hierbei, dass nach jeder erfolgten Zugabe von Dimethylcarbonat noch weitere 10 Minuten gerührt wird, da die Lösungsgeschwindigkeit gering ist. Erscheint die Lösung nach der letzten Zugabe klar, so wird der Magnetrührer abgestellt und die Lösung langsam im Ölbad auf RT abgekühlt und danach für 12 h in einen Kühlschrank (+ 4°C) und für 48 h in einen Gefrierschrank (- 30°C) überführt.

Nach einigen erfolglosen Versuchen, geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wurde das angegebene Verfahren, das zum Erfolg führte, erarbeitet.

Mit allen anderen Versuchen tauchten einige Probleme auf, die eine Aufreinigung unmöglich machen. Entweder ist in den gängigen Lösungsmitteln das Rohprodukt zu löslich oder die Säure reagierte teilweise mit dem Lösungsmittel. Beispielsweise wird Tetrahydrofuran (THF) von der Säure schnell kationisch polymerisiert, obwohl THF eigentlich das beste Reaktionsmedium für den Einsatz von n-Butyllithium ist. Andererseits ist aber anzunehmen, dass die Säure sehr stark ist.

Um Reaktionen des Lösungsmittels mit n-BuLi zu vermeiden, wurden andere Reagenzien in Betracht gezogen.

Die Verwendung von anderen Lithiumbasen, wie LDA (Lithiumdiisopropylamid), welches zwar das gewünschte Produkt lieferte; die Entfernung des Amins war aber unmöglich.

Die Verwendung von Lithiumhydrid (LiH), welches aber in den von uns benötigten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Eine stöchiometrische Zugabe ist somit nicht sichergestellt.

Die Verwendung von Lithiumamalgam in Gegenwart von Stahl, welches eine gute Alternative als Reagens zur Umwandlung der Säure in das Lithiumsalz darstellt, brachte jedoch nur einen teilweisen Erfolg. Aus dem ^{31}P -NMR kann man entnehmen, dass nur ca. 70 % des gewünschten Produktes vorliegen.

Ein Hinweis von Chemetall, dass hexa-koordinierte Phosphorverbindung gut von organischen Liganden wie Diethylether stabilisiert werden, führte letztlich zum Erfolg.^[111]

Jede der vorgestellten Methoden zeigte im Hinblick auf die Analysen prinzipiell das gleiche Ergebnis.

Im ^{31}P -NMR in DMSO- d_6 waren die Resultate jeder Methode in der Struktur der Spektren identisch. Ein großer scharfer Peak in der Gegend von -71.5 ppm und etliche sehr kleine Peaks zwischen $+10$ ppm und -10 ppm. Die Messungen unterschieden sich nur in den Intensitäten der Peaks, wobei der große, scharfe Peak bei -71.5 ppm immer mindestens 60 % der Intensität im Vergleich zur Summe der anderen Intensitäten der kleineren Peaks erreicht. Es war nicht möglich, die unterschiedlichen kleinen Peaks einer bestimmten Substanz oder einer bestimmten Koordinationsgeometrie zuzuordnen.

7.2.3 Röntgenstrukturanalyse des Säuresolvates $\text{HX} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$

Die Analyse beweist, dass die fluoridierte Säure von zwei Diethylether-Molekülen komplexiert ist (Abbildung 31). Das isolierte Proton ist an einem Sauerstoffatom eines der beiden Ethermoleküle lokalisiert. Das Grundgerüst des Anions besteht aus einem sechsfach koordinierten Phosphor, der idealerweise einen Oktaeder bildet. Die Oktaederstruktur wird jedoch durch die zwei Ethermoleküle, wobei an einem von beiden das isolierte Proton sitzt, verzerrt. Die Messung liefert u.a. die Abstände der Atome zu seinen nächsten Nachbarn. Die exakten Messwerte finden sich in Tabelle 9 und die Messparameter in Tabelle 8.

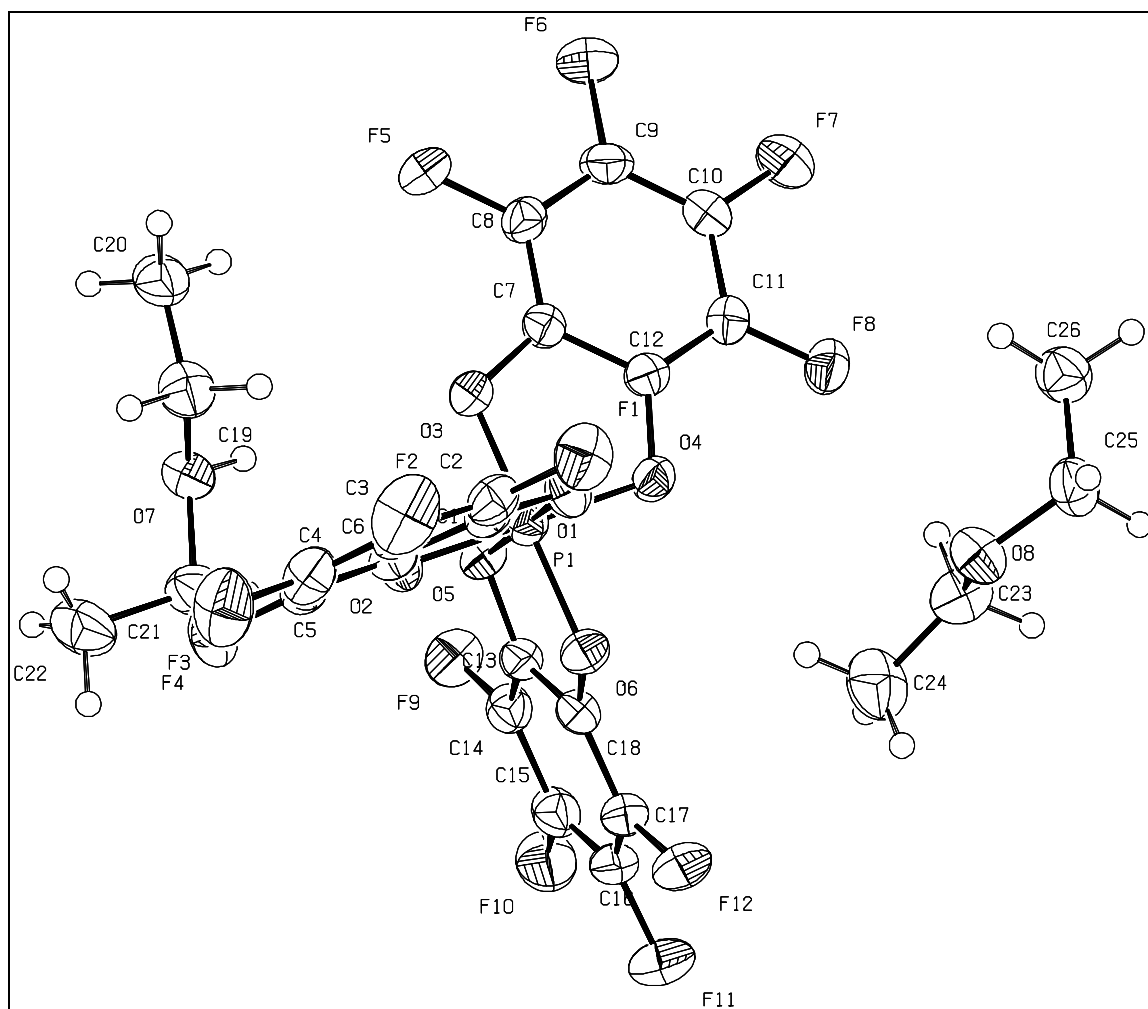


Abbildung 31: ORTEP Plot of $\text{H}^+[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{O}_2)_3]^- \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$, Ortep-Probability Level bei 50 %

Empirische Formel	C ₁₈ F ₁₂ O ₆ P, 2(C ₄ H ₁₀ O), H
Molgewicht [g·mol ⁻¹]	720.40
Kristallgröße [mm · mm · mm]	0.54 · 0.46 · 0.30
Kristallbeschreibung	prismatisch
Kristallfarbe	farblos, durchsichtig
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P -1
Elementarzelle [Å]/[deg.]	a = 9.3711(7) Alpha = 97.474(9) b = 12.3658(9) Beta = 105.800(9) c = 12.8790(10) Gamma = 90.202(9).
Volumen [Å ³]	1422.7(2)
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.225
F(000)	728
Temperatur [K]	173(1)
Theta Bereich [deg.]	2.18 to 25.78
Reflektionen gemessen	9959
R Indices	R1 = 0.0568, wR2 = 0.1048

Tabelle 8: Kristallographische Daten des Säuresolvates HX·2Et₂O

Atom-Atom	Gemessene Abstände [Å]	Berechnete Abstände [Å]
O ⁷ – H ⁷	1.11	1.182 bis 1.222
H ⁷ – F ⁵	4.60	2.782
H ⁷ – O ²	4.40	1.167 bis 1.189
H ⁷ – O ³	4.10	
H ⁷ – O ⁵	3.52	
P ¹ – O ¹	1.715	
P ¹ – O ²	1.717	
P ¹ – O ³	1.726	1.682 bis 1.975
P ¹ – O ⁴	1.716	
P ¹ – O ⁵	1.721	
P ¹ – O ⁶	1.713	

Tabelle 9: Atomabstände in H⁺[P(C₆F₄O₂)₃]⁻ · 2 Et₂O

Tabelle 9 zeigt ausgewählte Atom-Atom Abstände der solvatisierten Säure aus der Röntgenstrukturanalyse im Vergleich zu den Ergebnissen aus semi-empirischen quantenmechanischen Berechnungen des H⁺[P(C₆F₄O₂)₃]⁻·2 Et₂O Clusters. Die Berechnungen wurden mit Hilfe der Software *QuantumCache* und *MOPAC 2002*^{[112],[113],[114]} durchgeführt.

QantumCache und *MOPAC 2002* sind neue Entwicklungen von *Fujitsu*. Diese enthalten das neue semi-empirische *Hamiltonian PM5*, welches für diese Berechnungen herangezogen wurde. In Europa werden diese Programme von *FQS Poland* vertrieben.

Aufgrund des schwachen basischen Verhaltens des Anions hat das freie Proton die Auswahl aus mehreren, energetisch annähernd gleichwertigen Positionen, was dementsprechend zu mehreren energetisch fast gleichwertigen Konfigurationen führt.

Aus den kristallographischen Daten kann man entnehmen, dass das Proton seine höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit an dem Sauerstoff eines Ethermoleküls hat, wobei die Entfernung zu den nächsten Sauerstoffatomen (O^2 , O^3 , and O^5), die an den Phosphor gebunden sind, ungefähr 3,52 Å bis 4,40 Å beträgt.

Die semi-empirischen quantenmechanischen Berechnungen zeigen im Gegensatz dazu annähernd gleiche Abstände des Protons zu dem Ether (1,182 Å bis 1,198 Å) und zu den Sauerstoffatomen (O^2 , O^3 , und O^5) am Phosphor (1,167 Å bis 1,189 Å).

Bemerkenswert ist, dass der Ether-Sauerstoff/Phosphor-Abstand ohne das Proton 5,477 Å beträgt, aber der Abstand des solvatisierten Protons um ca. 13 % kleiner ist, obwohl das zusätzliche Proton den Phosphoroktaeder verzerrt.

In semi-empirischen quantenmechanischen Berechnungen (q) ist, im Vergleich zu den kristallographischen Daten (c), generell eine deutlichere Deformation des Oktaeders zu beobachten. Beispielsweise erhält man aus (q) einen O-P-O –Winkel von 171,16° bis 172,26°, die kristallographischen Daten (c) hingegen ergeben einen Winkel von 178,83° für die O-P-O- Achse, welche senkrecht zu der Ether-Sauerstoff/Phosphor-Achse steht.

In der Veröffentlichung von Handa et al.^[48] ist die Existenz einer penta-koordinierten Zwischenstufe $P(C_6H_4O_2)_2(C_6H_5O_2)$ bei Raumtemperatur bewiesen worden. Unsere Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass das erste Zwischenprodukt im Reaktionsschema, die Säure $H^+[P(C_6F_4O_2)_3]^-$ in hexa-koordinierter Form vorliegt.

Mitunter war es ein Ziel dieser Arbeiten eine Konstante zu bestimmen, welche das Gleichgewicht gemäß Abbildung 32 beschreibt. Manchmal ist es möglich, Gleichgewichtskonstanten aus NMR-Messungen zu bestimmen^[115]. Die ausgewählte Methode ist die ^{31}P -NMR-Spektroskopie in einem großen Temperaturbereich von 193,0 K bis 363,0 K in Toluol- d_8 .

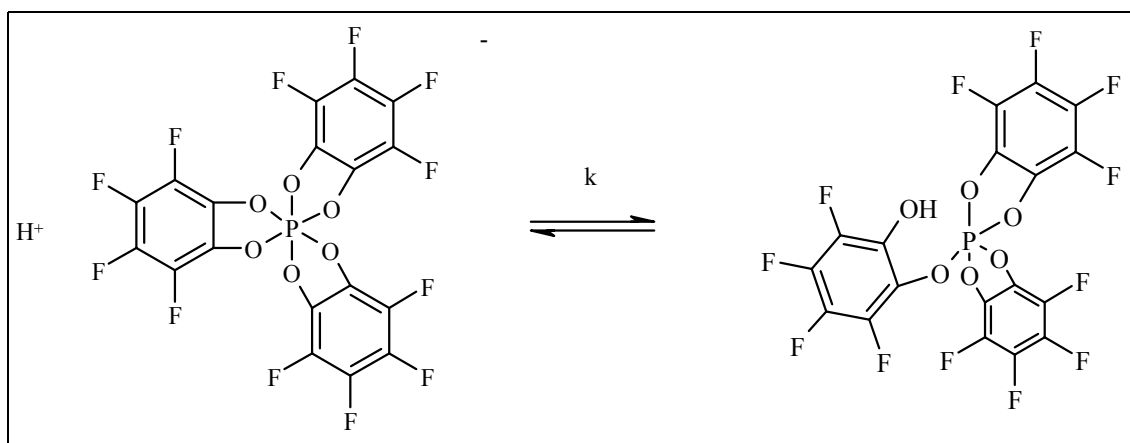


Abbildung 32: Gleichgewicht der Ringöffnung am Phosphor

$\text{H}^+[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{O}_2)_3]^-$ zeigt bei $-71,345$ ppm und 300 K in DMSO-d_6 ein scharfes Singulett. Ein kleiner Peak bei $-1,754$ ppm kann nicht zugeordnet werden. Abhängig vom Syntheseweg variiert das Intensitätenverhältnis von 96%/4% bis hin zu 70%/30%. Die hier beschriebene Synthesemethode führte zum besten Ergebnis.

Dieselbe Substanz lieferte in Toluol deutlich unterschiedliche Ergebnisse. Im Bereich von -15 ppm bis -30 ppm wurden viele Peaks gemessen, die jedoch keiner bestimmten Struktur oder Konfiguration zugeordnet werden konnten.

Daher seien hier nur die Beobachtungen beschrieben.

7.2.4 Beobachtungen im ^{31}P -NMR

Im Bereich der tiefen Temperaturen taucht bei $-73,595$ ppm ein zusätzlicher starker Peak auf, welcher ungefähr die gleiche Intensität aufweist wie die Peaks in dem Bereich von -15 ppm und -30 ppm. Dieser Peak verschwindet mit steigenden Temperaturen. Im Gegensatz zur Tieftemperaturregion ist bei hohen Temperaturen ($363,0$ K) nur noch ein einziger Peak vorhanden. Die einzelnen Peaks verschmelzen mit steigender Temperatur zu eben diesem Peak bei $-23,03$ ppm.

7.2.4.1 Detaillierte Informationen zu den temperaturabhängigen NMR-Messungen

Die in Klammern angegebenen Prozentwerte beziehen sich auf die Intensität der jeweiligen Peaks in Relation zu 100 Prozent.

Bei 193 K existieren drei scharfe Peaks bei $-20,21$ ppm ($\sim 25\%$), $-22,63$ ppm ($\sim 25\%$) und bei $-73,595$ ppm ($\sim 50\%$). Die Basis dieser Peaks ist in etwa 2 ppm breit.

Bei 228 K verbreitert sich der Peak bei $-73,595$ ppm und seine Intensität nimmt auf 70% zu. Dieser Peak bedeckt die gesamte Region von -40 ppm bis -75 ppm, wobei die anderen Peak bei der selben Verschiebung verharren und nur an Intensität verlieren. Ab 243 K spaltet sich der breite Peak in zwei einzelne Peaks auf, einer bei $-45,88$ ppm ($\sim 50\%$) und der andere bei $-71,32$ ppm ($\sim 20\%$). Bei 258 K verschieben sich die Peaks von $-45,88$ ppm zu $-36,62$ ppm bzw. von $-71,32$ ppm zu $-67,49$ ppm und ein weiterer neuer Peak bei $-28,38$ ppm entsteht. Bei 273 K verschieben sich diese drei neuen Peaks zusammen um ca. $+2$ ppm und die Intensität des dritten neuen Peaks wächst auf ca. 60% an. Ab 300 K dominiert der Peak bei $-26,88$ ppm ($\sim 70\%$) und ab 363 K ist nur noch ein Peak bei $-23,03$ ppm ($\sim 98\%$) beobachtbar. Die restlichen zwei Prozent verteilen sich auf eine Vielzahl kleiner Peaks. Abbildung 33 zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum bei 298 K in DMSO- d_6 .

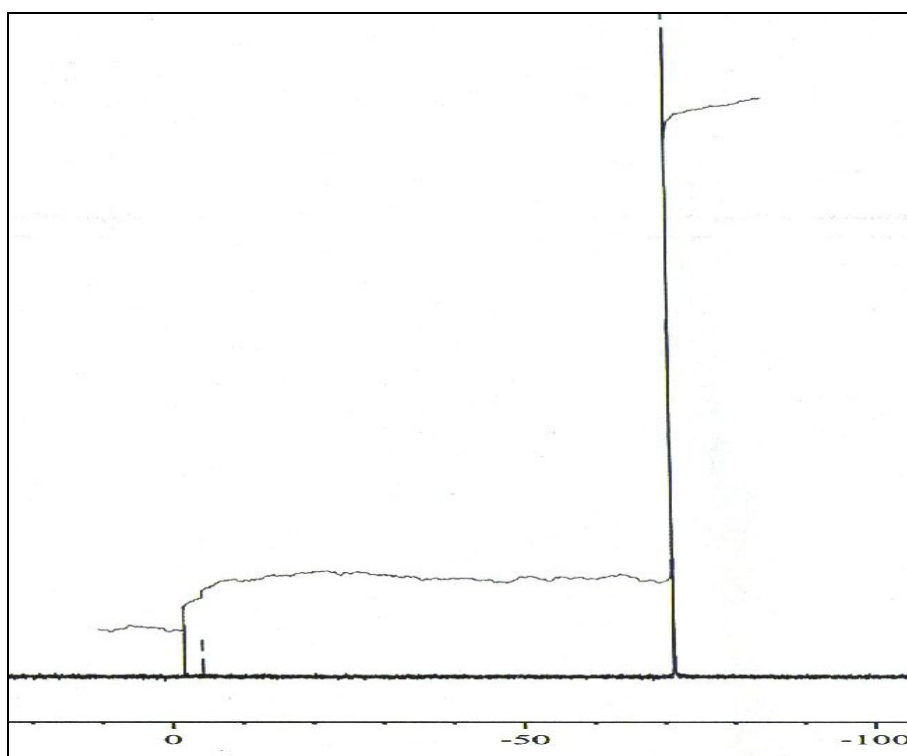


Abbildung 33: ^{31}P -NMR von $\text{Li}^+[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{O}_2)_3]^-$

7.3 Synthese der Borate

7.3.1 Synthese von Lithium-difluoro-bis[1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanolato(2-)-O,O']borat(1-)

Reaktionsgleichung:

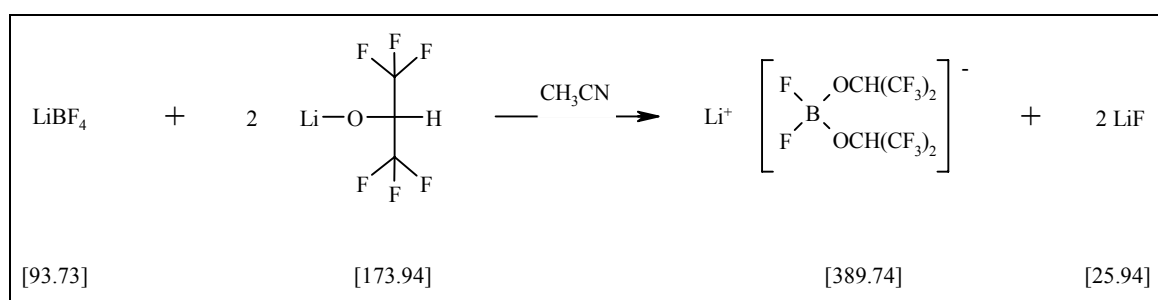


Abbildung 34: Syntheseweg zur Darstellung $\text{Li}^+[\text{BF}_2(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)]^-$

2.80 g Lithiumtetrafluoroborat LiBF_4 (Stella) werden unter Schutzgas in 15 mL Acetonitril (Merck KGaA, *selectipur*[®]) bei RT in einem 100 mL Dreihalskolben mit Gasanschluss und Rückflusskühler unter Rühren gelöst. Zu dieser Lösung wird über einen Trichter portionsweise 10.40 g Lithium-1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanolat zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch leicht erwärmte. Zu Beginn der Zugabe lag noch eine Suspension vor, welche sich nach ca. 20 min klärte.

Anschließend wird der Ansatz schrittweise auf 60 °C erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur belassen. Währenddessen fiel aus der klaren Lösung feinverteiltes Lithiumfluorid LiF aus. Der Ansatz wird nicht weiter aufgearbeitet, sondern direkt in die nächsten Reaktionsschritte eingesetzt.

7.3.2 Synthese von Lithium-difluoro-[2-(hydroxy-κO)benzolato(2-)-κO']borat (1-) („Monosalicylatoborat“)

Reaktionsgleichung:

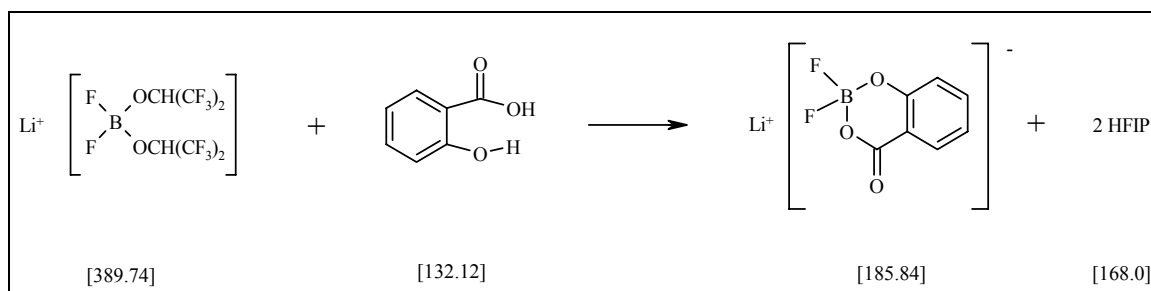


Abbildung 35: Syntheseweg zur Darstellung von $\text{Li}^+[\text{BF}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]^-$

Obiger Ansatz wird weiterhin auf 60 °C gehalten und dazu unter Rühren 4.13 g Salicylsäure (Merck KGaA, puriss.) zudosiert. Die Suspension wird eine weitere Stunde bei 60 °C gerührt. Das ausgefallene LiF wird über eine G4-Glasfritte abfiltriert. Das Acetonitril und das entstandene 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol wird bei 60 °C im ÖV abgezogen und der Feststoff 24 h bei 90 °C im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 5.30 g (0.0285 mol, 95.4 %, farblose, nadelförmige Kristalle)

Löslichkeit: Sehr gute Löslichkeit in AN, EC, PC, DMC

Analytik:

^{11}B -NMR: 100 mg in Acetonitril- d_3

Produktverhältnis: $\text{LiBF}_2(\text{Sal})$: 50 %
 $\text{LiBF}_3(\text{hfip})$: 25 %
 $\text{LiBF}(\text{hfip})\text{Sal}$: 25%

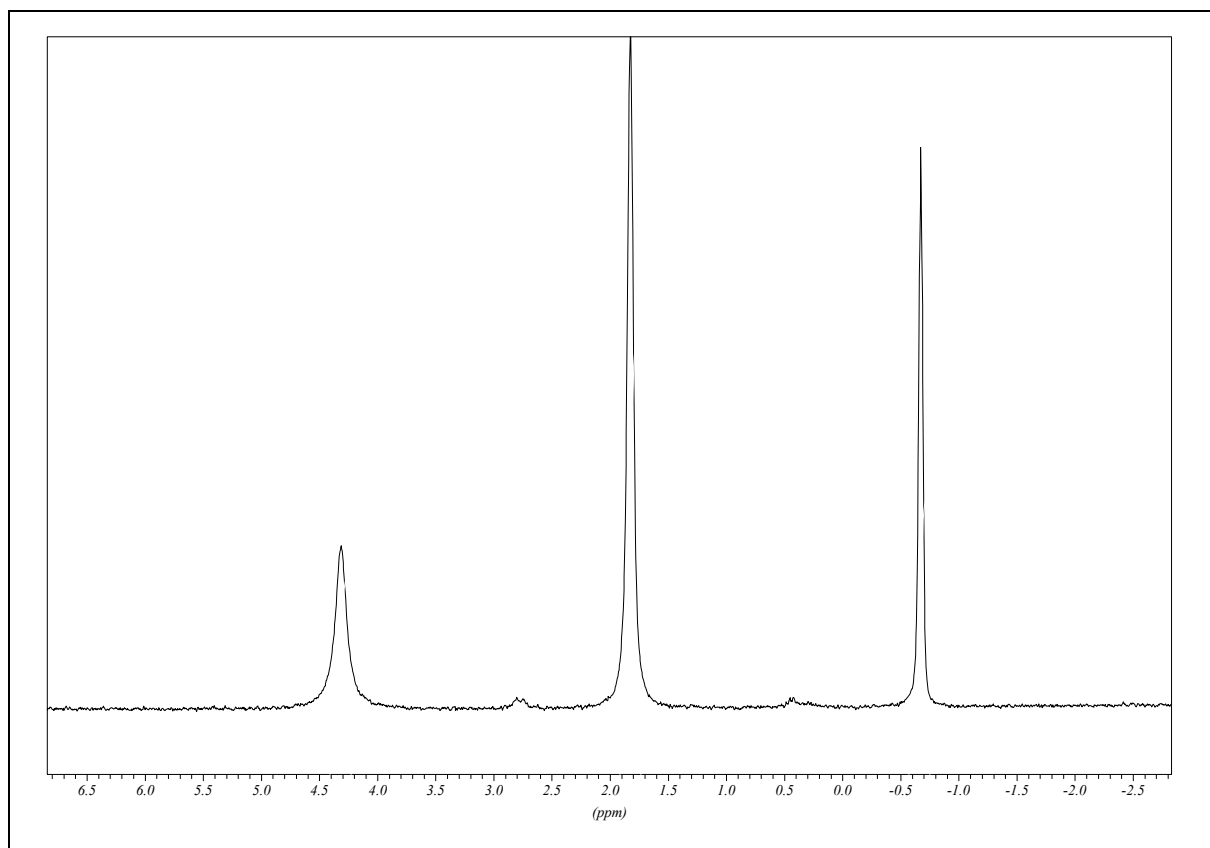


Abbildung 36: ^{11}B -NMR von $\text{Li}^+[\text{BF}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]^-$

7.3.3 Synthese von Lithium-difluor-bis[2,2,2-Trifluoroacetato(2-)- κ O]borat (1-) („Trifluoroacetatoborat“)

Reaktionsgleichung:

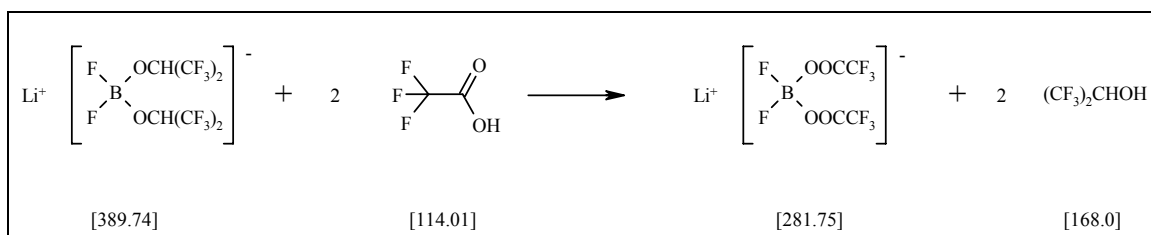


Abbildung 37: Syntheseweg zur Darstellung von $\text{Li}^+[\text{BF}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]^-$

4.18 g (0.045 mol) Lithiumtetrafluoroborat LiBF_4 (Stella) wird in Analogie zu obiger Vorschrift mit zwei Äquivalenten Lithium-1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanolat in 20 mL Acetonitril umgesetzt. Nach beendeter Reaktionszeit wird der Ansatz direkt im nächsten Syntheseschritt eingesetzt.

Zum Reaktionsgemisch wird unter Argonstrom über ein Septum mit einer Hamiltonspritze 6.9 mL Trifluoressigsäure (Merck KGaA, p.a.) tropfenweise zugegeben. Hierauf wird 1 h bei 60 °C unter Argon gerührt. Man lässt das entstandene Lithiumfluorid LiF am Boden absetzen und überführt die flüssige Phase in einen sauberen Rundkolben. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im Vakuum abgezogen und das Produkt 24 h am ÖV bei 60 °C getrocknet. Da das Produkt nach dieser Zeit weiterhin eine feuchte Konsistenz aufwies, wurde die Temperatur auf 85 °C erhöht und weitere 72 h am ÖV bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Ausbeute: 10.40 g (0.037 mol, 82,2 %) farblose Kristalle

Löslichkeit: Extrem hohe Löslichkeit in AN, EC, PC, DMC, sehr langwierig zu trocknen

Analytik:

^{11}B -NMR: 100 mg in 0.8 mL Acetonitril- d_3

Produktverhältnis: $\text{LiBF}_2(\text{tfa})_2$: 60 %

$\text{LiBF}(\text{tfa})_3$: 20 %

$\text{LiBF}_3(\text{tfa})$: 11 %

Die restlichen 9 % können nicht zugeordnet werden.

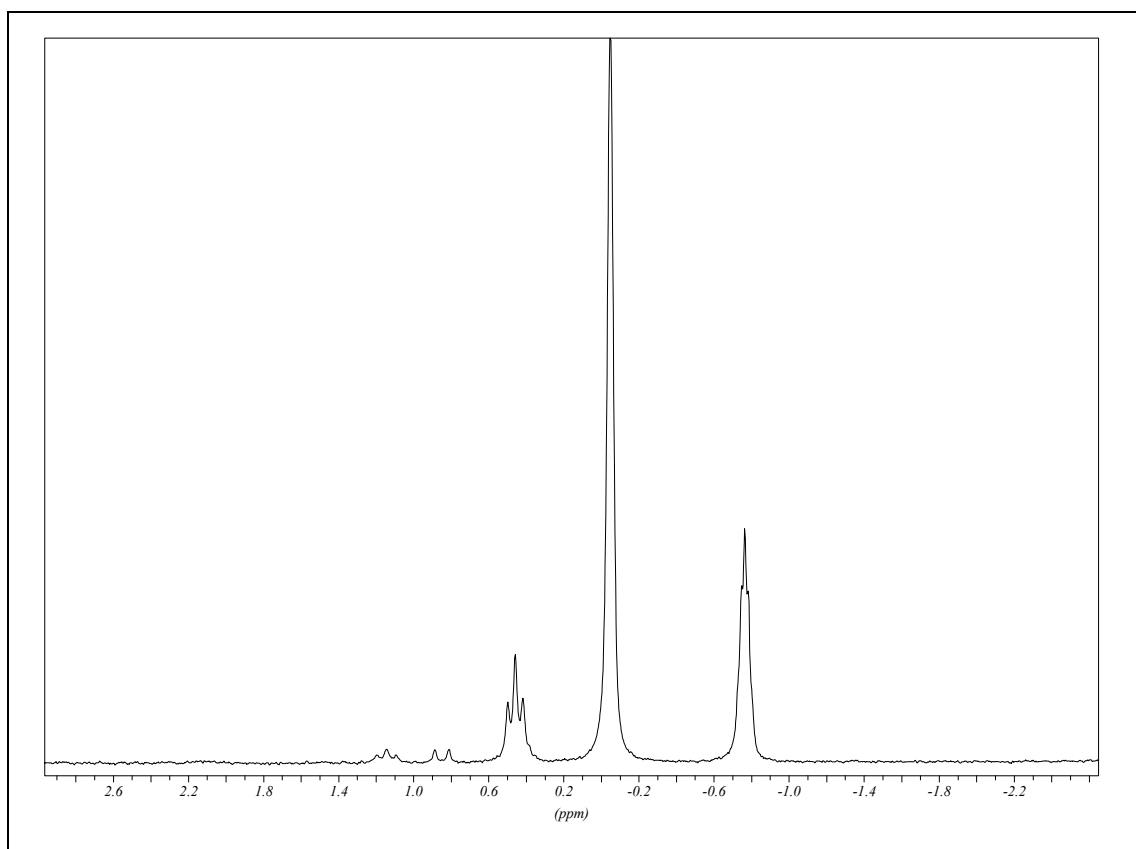


Abbildung 38: ^{11}B -NMR von $\text{Li}^+[\text{BF}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]^-$

7.3.4 Lithium-bis[2-(hydroxy-κO)propanolato(2-)-κO']borat (1-) („Bislactatoborat“)

Reaktionsgleichung:

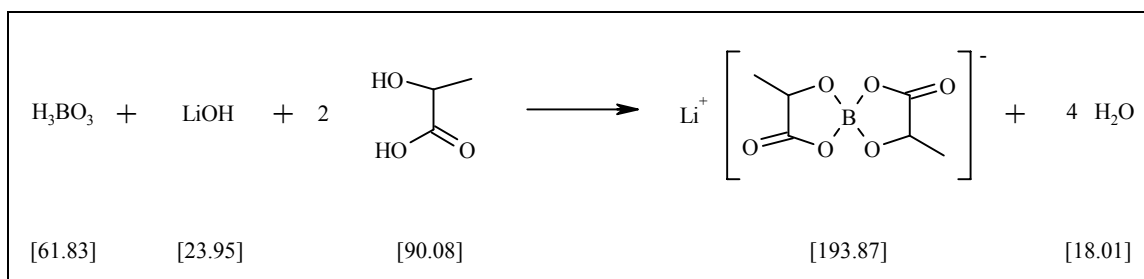


Abbildung 39: Syntheseweg zur Darstellung von $\text{Li}^+[\text{B}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_2]^-$

6.10 g (0.099 mol) Borsäure H_3BO_3 (Merck KGaA, p.a.) werden in einem 250 mL Rundkolben mit 2.36 g (0.099 mol) Lithiumhydroxid LiOH (Sigma, p.a.) und 22.3 mL (0.20 mol) 80%iger wässriger L(+)-Milchsäure Lösung (Fluka, purum 79-81%) vermengt. Unter Rühren wird die Temperatur schrittweise auf 100°C erhöht, bis das Reaktionsgemisch eine hochviskose Schmelze bildet.

Das Reaktionswasser wird am Rotationsverdampfer abgezogen und die Mischung anschließend 24 h am ÖV getrocknet. Das Rohprodukt wird unter Schutzgas fein gemörsert und in einen frischen Rundkolben gegeben. Die Umkristallisation erfolgte mit einem Gemisch aus DEC und DMF (1:1).

Ausbeute: quantitativ (99% farblose, feinpuderige Kristalle)

Löslichkeit:

Das Produkt ist schwerlöslich in DMC, DEC, EC, PC, AN, THF und Diethylether. Das Produkt ist gut löslich in heißem DMSO und heißem DMF.

Die Schwerlöslichkeit des Lithium-bis[lactato]borates ist auf die Ausbildung eines Koordinationspolymers zurückzuführen^[116]. Röntgenstrukturanalysen ergaben, dass jeweils zwei Anionen durch zwei Lithiumkationen verlinkt werden. Beide Lithiumkationen werden von vier Sauerstoffatomen des Anions koordiniert und bilden so ein polymeres Netzwerk.

Analytik:

¹¹B-NMR : 90 mg in 0.8 mL DMF-d7: s (10.45 ppm)
s (10.81 ppm)

Das Auftreten zweier Singulettts bei 10.45 ppm und 10.81 ppm liegt in der Ausbildung zweier Diastereomere (D,D)-Bislactatoborat und (L,L)-Bislactatoborat. L(+)-Milchsäure kann unter den Reaktionsbedingungen racemisieren. Die angegebenen Verschiebungen stimmen mit der Literatur überein^[117]. Der Peak bei 6.43 ppm ist vermutlich das Monolactatoborat $\text{LiB}(\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_4)(\text{OH})_2$.

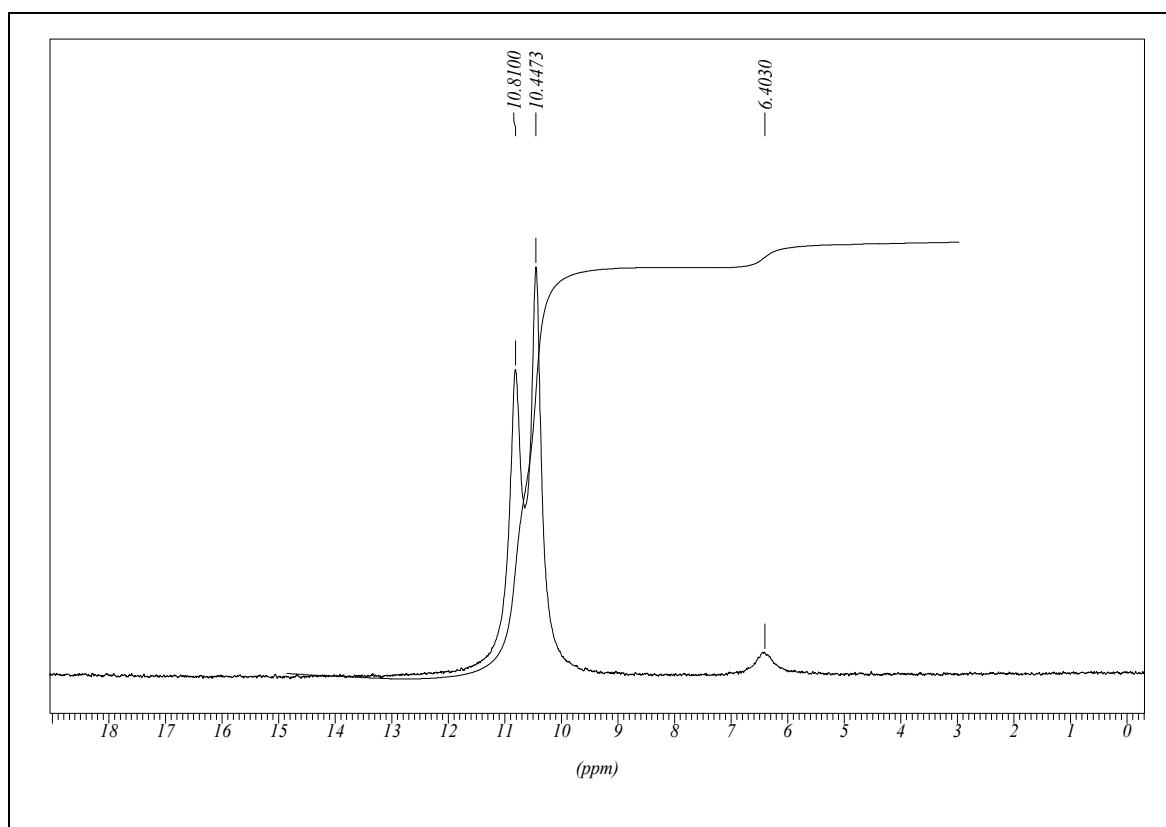


Abbildung 40: ^{11}B -NMR von $\text{Li}^+[\text{B}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_2]^-$

7.3.5 Syntheseversuche zur Darstellung von Lithium-bis[phthalato(2-)]-borat und Lithium-bis[3,4,5,6-Tetrafluorophthalato(2-)]borat

Reaktionsgleichung:

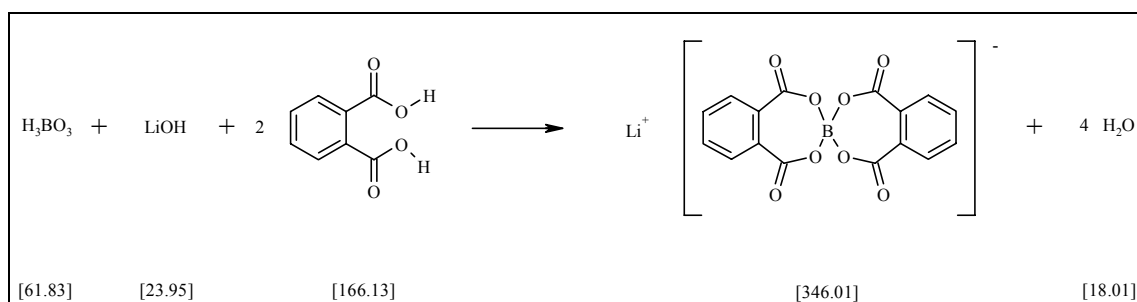


Abbildung 41: Syntheseweg zur Darstellung von $\text{Li}^+[\text{B}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]^-$

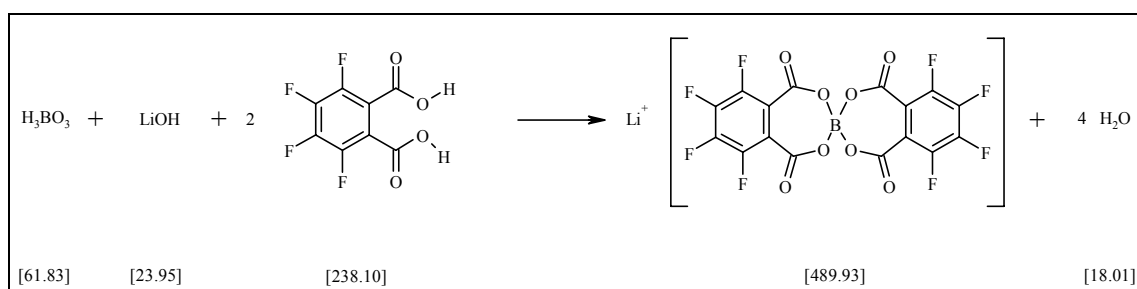


Abbildung 42: Syntheseweg zur Darstellung von $\text{Li}^+[\text{B}(\text{C}_8\text{F}_4\text{O}_4)_2]^-$

Zur Darstellung weiterer Lithium-chelatoborate wird die Idee von Angell et al.^[89] aufgegriffen, dem es gelang, mit Bernsteinsäure quantitativ Bor unter Bildung eines 7-Ringes zu chelatisieren. Die Synthese kann über zwei Wege erfolgen.

Der erste Weg führt über das Schmelzen der Edukte und anschließendes Entfernen von Wasser (siehe Lactatoborat) oder über die Einbeziehung eines Zwischenproduktes. Bernsteinsäure wird mit zwei Äquivalenten Trimethylchlorsilan in Dichlorethan verestert und anschließend fraktioniert abdestilliert. Der entstandene Disilylester wird mit Lithium-tetramethanolatoborat unter milden Bedingungen umgesetzt und das entweichende Silanol aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die Ausbeute war nach Angell et al. in beiden Fällen nahezu quantitativ.

Analog zu diesen beiden Methoden wurde versucht, mit Phthalsäure bzw. 3,4,5,6-Tetrafluorphthalsäure neue Chelatoborate zu synthetisieren. Phthalsäure bildet ebenso wie Bernsteinsäure mit Bor einen 7-Ring. Die Versuche schlugen jedoch wiederholt fehl.

Aus beiden Ansätzen fiel bereits nach kurzer Reaktionszeit ein sehr schwerlöslicher, farbloser Niederschlag aus, der sich nur in großen Mengen DMSO lösen lässt.

^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, dass der Niederschlag überwiegend aus dem Monolithiumsalz der Phthalsäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}(\text{COO}^-\text{Li}^+)$ besteht. Das ^{11}B -NMR zeigt ausschließlich das Signal der nicht abreagierten Borsäure H_3BO_3 .

Vermutlich ist im Falle der Phthalsäure die Geschwindigkeit der Bildung des Lithiumcarboxylats schneller als die Bildung eines 7-Ringes am Bor.

Die Ringschlusstendenz zur Ausbildung eines 7-Ringes ist gemäß Ref. [118] sehr gering.

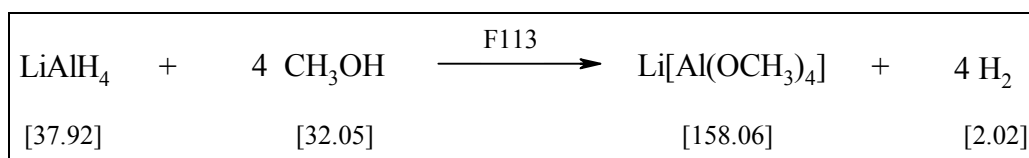
7.4 Synthese der Aluminate

7.4.1 Reinigung und Aufarbeitung von Lithiumaluminiumhydrid

20 g Lithiumaluminiumhydrid LiAlH_4 (Merck KGaA, z.S. >97 %) werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre in eine Soxleth-Filterhülse gefüllt und in eine Soxleth-Extraktionsapparatur überführt. Bei 45 °C Ölbadtemperatur wird unter Rückfluss an einem Metall-Intensivkühler mit 350 mL getrocknetem Diethylether (Merck KGaA, p.a. getrocknet mit K/Na-Legierung) 72 h extrahiert. Der Vorlagekolben wird unter Schutzgas entfernt und durch einen leeren Kolben ersetzt. Der Ether wird im ÖV abdestilliert und das extrahierte Lithiumaluminiumhydrid in einem Schlenkrohr 24 h im HV bei 75 °C getrocknet. Die kontaminierte Filterhülse wird, um Reste von Lithiumaluminiumhydrid zu immobilisieren, 4 h lang mit Isopropanol (Merck KGaA, z.S.) am Rückfluss gekocht. Hierbei ist Vorsicht geboten, da es zu einer heftigen Reaktion kommen kann. Nach Beendigung der Reaktion wird die Filterhülse vorsichtig aus der Extraktionsapparatur genommen, mit Wasser gespült und in den Feststoffabfall gegeben.

7.4.2 Synthese von Lithium-tetra[methanolato(1-)]aluminat (1-)

Reaktionsgleichung:



Ein Siliconölbad wird mittels eines Kryostaten und einer Kupferwendel, die in das Ölbad eintaucht, unter Rühren auf –5 °C abgekühlt.

In einem 250 mL Zweihalskolben werden 1.80 g (47.5 mmol) aufgereinigtes Lithiumaluminiumhydrid in 100 mL 1,1,2-Trichlortrifluorethan (F113) (Merck KGaA, z.S.) suspendiert und auf Ölbadtemperatur abgekühlt. Parallel dazu werden 6.10 g Methanol (Merck KGaA, p.a.) (190 mmol) in 50 mL F113 gelöst und in einen 100 mL Tropftrichter

überführt. Die Methanollösung wird unter kräftigem Rühren innerhalb einer Stunde zugetropft, wobei eine deutliche Gasentwicklung einsetzt. Bereits nach fünf Minuten erfolgter Zugabe beginnen aus der klaren Lösung weiße Flocken auszufallen. Nach vollständiger Zugabe liegt eine homogene, weiße Suspension vor. Der Ansatz wird weitere 15 h bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 72 h bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel wird im ÖV bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ abdestilliert. Man erhält ein schneeweißes, feinkristallines Produkt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Ausbeute: quantitativ; feinkristallines, schneeweißes Produkt

Löslichkeit: Das Produkt ist in allen gängigen Elektrolytlösungsmitteln, wie AN, THF, Diethylether, EC, PC, DMC schwerlöslich. Bei hohen Temperaturen konnte eine geringe Löslichkeit in DMSO beobachtet werden.

Analysen:

$^1\text{H-NMR}$: 30 mg in 0.8 mL DMSO- d_6 :
s (4.19 ppm)
s (3.31 ppm)
s (3.16 ppm)

Massenspektrometrie: ESI (MeOH): A^{-*} 150.8 u (52%), 232.7 u (91%),
314.7 u (92%), 396.9 u (92%)

Elementaranalyse:

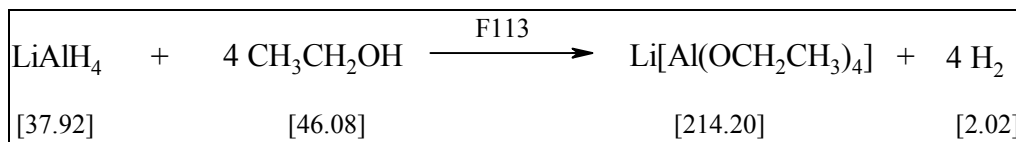
	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	27.74 %	30.40 %
Wasserstoff	7.24 %	7.65 %

Tabelle 10: Elementaranalyse von LiAl(OMe)_4

Die Analysen ergaben, dass das gewünschte Produkt, das vierfach-kordinierte Aluminium, nur teilweise vorliegt. Aus den Massenspektren und der Elementaranalyse kann man die entsprechenden mehrkernigen Aluminatanionen ableiten, siehe hierzu auch Kapitel 5.3.1. Die erhöhten Koordinationsgeometrien bzw. die polymeren Strukturen erklären auch die unbefriedigende Löslichkeit.

7.4.3 Synthese von Lithium-tetra[ethanolato(1-)]aluminat(1-)

Reaktionsgleichung:



Ein Siliconölbad wird mittels eines Kryostaten und einer Kupferwendel, die in das Ölbad eintaucht, unter Rühren auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. In einem 250 mL Zweihalskolben werden 1.80 g (47.5 mmol) aufgereinigtes Lithiumaluminiumhydrid in 100 mL 1,1,2-Trichlortrifluorethan (F113) (Merck KGaA, z.S.) suspendiert und auf Ölbadtemperatur abgekühlt. Parallel dazu werden 8.80 g Ethanol (Merck KGaA, p.a.) (190 mmol) in 50 mL F113 gelöst und in einen 100 mL Tropftrichter überführt. Die Ethanollösung wird unter kräftigem Rühren innerhalb einer Stunde zugetropft, wobei eine deutliche Gasentwicklung einsetzt. Bereits nach fünf Minuten erfolgter Zugabe beginnen aus der leicht trüben Lösung weiße Flocken auszufallen. Nach vollständiger Zugabe liegt eine homogene, weiße Suspension vor. Der Ansatz wird weitere 15 h bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 72 h bei Raumtemperatur gerührt.

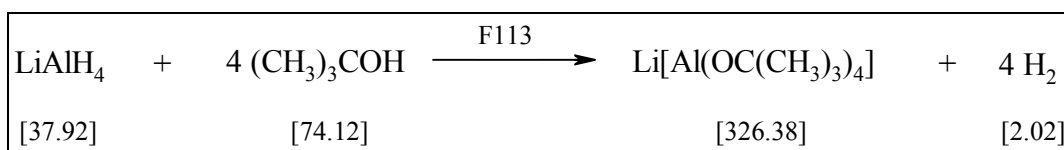
Das Lösungsmittel wird im ÖV bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ abdestilliert. Man erhält ein schneeweißes, feinkristallines Produkt.

Ausbeute: quantitativ, feinkristallines, schneeweißes Produkt

Analytik: siehe Bemerkungen bei Kapitel 7.4.2

7.4.4 Synthese von Lithium-tetra[2-propanolato(1-)]aluminat(1-)

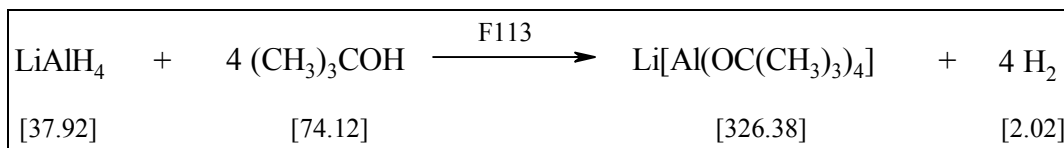
Reaktionsgleichung:



Die Synthese erfolgte gemäß den oben beschriebenen Synthesen.

7.4.5 Synthese von Lithium-tetra[tert.-butanolato(1-)]aluminat

Reaktionsgleichung:



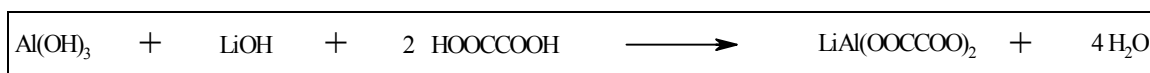
Die Synthese erfolgte ebenfalls gemäß den oben beschriebenen Synthesen.

7.4.6 Syntheseversuche zur Darstellung von Lithium-bis[oxalato(2-)]aluminat(1-)

7.4.6.1 Darstellung mittels azeotroper Wasserentfernung

Die klassische Methode der Darstellung von Boraten aus Borsäure, Lithiumhydroxid und Oxalsäure und anschließender Wasserentfernung wurde auch auf Aluminium angewandt:

Reaktionsgleichung:



$\text{Al}(\text{OH})_3$ muss vorher frisch aus Aluminium und LiOH hergestellt werden. Die Edukte werden in Diethylcarbonat DEC (Merck KGaA, *selectipur*[®]) aufgeschlämmt und das Reaktionswasser azeotrop abdestilliert. Der farblose Kristallbrei ist jedoch in keinem Lösungsmittel, sogar in DMSO und DMF, löslich. Daher sind auch keine Analysen wie NMR-Spektroskopie oder Massenspektrometrie möglich.

7.4.6.2 Darstellung mittels Umesterung aus Lithium-tetra[methanolato(1-)]aluminat(1-)

Reaktionsgleichung:

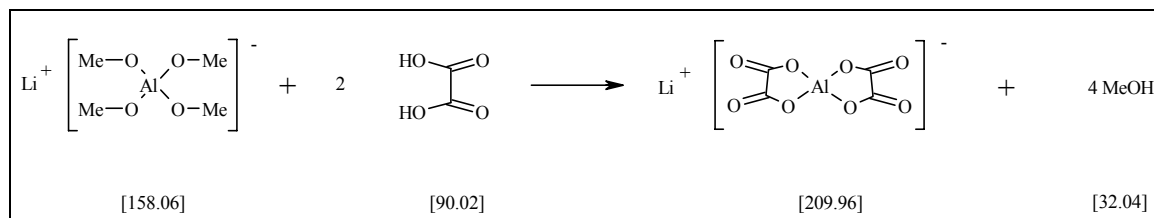


Abbildung 43: Darstellung mittels Umesterung

3.0 g (0.019 mol) Lithium-tetra[methanolato(1-)]aluminat(1-) werden in 50 mL Diethylether (Merck KGaA, p.a.) aufgeschlämmt und bei RT gerührt. Zu dieser Suspension werden unter Schutzgas 5.0 g (0.055 mol) Oxalsäure (Fluka, p.a.), gelöst in 50 mL Diethylether, über einen Tropftrichter zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei RT gerührt und anschließend 2 h refluxiert.

Ein großes Problem bei der Synthese ist, dass die Reaktion, sofern sie stattfindet, optisch nicht verfolgt werden kann. Das Edukt ist unlöslich und ergibt eine milchige Suspension, die sich bei Zugabe von Oxalsäure offensichtlich nicht verändert. Beim Abziehen des Lösungsmittels sublimiert die Oxalsäure fast quantitativ aus der Reaktionsmischung. Die Reaktion hat also unter diesen Bedingungen nicht stattgefunden.

7.4.6.3 Darstellung mittels Lithiumaluminiumhydrid und Oxalsäure

Reaktionsgleichung:

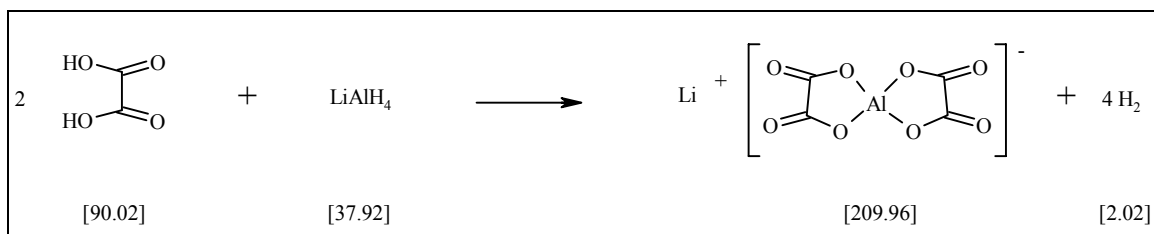


Abbildung 44 : Direkte Darstellung aus LiAlH_4 und Oxalsäure

2.60 g (0.029 mol) Oxalsäure (Fluka, p.a.) werden in 120 mL Toluol (Fluka, puriss. über Molsieb 4\AA) aufgeschlämmt und im Eisbad auf 0°C abgekühlt. Über einen Tropftrichter wird eine Suspension von 0.55 g (0.0145 mol) gereinigtem Lithiumaluminiumhydrid LiAlH_4 in 50 mL Toluol innerhalb von 2 h zugetropft, wobei auf strikte Eiskühlung geachtet werden muss. Es kommt zu einer gelinden Gasentwicklung. Ab und zu wird die Reaktionsapparatur mit Argon gespült.

Die Reaktionsmischung wird nach beendeter Zugabe noch weitere 2 h auf 0°C gehalten, langsam auf RT erwärmt und schließlich weitere 16 h gerührt. Es liegt eine milchige, trübe Suspension vor. Nach schrittweiser, vorsichtiger Erhöhung der Temperatur auf 80°C verfärbte sich die Reaktionsmischung leicht grau. Am Siedepunkt schließlich fallen weiße und graue Flocken aus der Suspension aus. Die Suspension wird am ÖV eingeeengt und getrocknet. Übrig bleibt eine geringe Menge an grauem Feststoff, welcher sehr heftig mit Wasser unter Gasentwicklung reagiert. Vermutlich liegt nur noch unumgesetztes LiAlH_4 vor.

Bei dieser Reaktion liegt folgendes Problem vor. Es können zwei konkurrierende Reaktionen ablaufen, einerseits die Bildung des Chelatoaluminates und andererseits die Reduktion der Oxalsäure zu CO_2 . Offenbar ist die Reduktion hier die schnellere Reaktion. Oxalsäure konnte in dem Endprodukt nicht mehr nachgewiesen werden.

7.4.6.4 Darstellung durch Zusammenschmelzen der Edukte

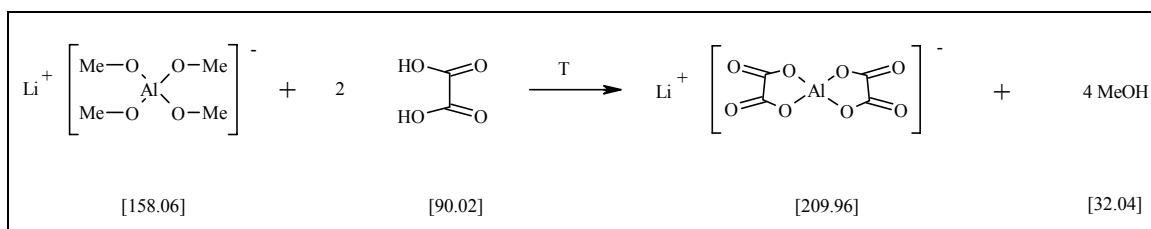


Abbildung 45 : Darstellung durch Zusammenschmelzen

Die Edukte wurden in einem Porzellanmörser miteinander verrieben und in ein dickwandiges Reagenzglas überführt. Mit einer Heißluftpistole wurde die Mischung erhitzt. Nach kurzer Zeit jedoch begann die Oxalsäure aus dem Reaktionsgemisch zu sublimieren und sich am obigen Glasrand niederzuschlagen. Eine stöchiometrische Umsetzung ist auf diese Weise nicht möglich.

7.4.6.5 Darstellung mit aktiviertem Aluminium

Merkel beschreibt in seinem Patent^[98] die Darstellung von Carboxyaluminaten mit quecksilberaktiviertem Aluminium. Durch die Aktivierung des Aluminiums wird dessen Überspannung herabgesetzt. Analog der Vorschrift wurden 50.0 g Aluminiumgries (Sigma, >99.9 %) mit ca. 1 g Quecksilber (Merck KGaA, p.a.) in einem Rundkolben versetzt und mit $1 \cdot 10^{-4}$ molarer HCl überschichtet und über Nacht langsam gerührt. Das aktivierte Aluminium wird abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. 10.0 g des aktivierten Aluminiums werden mit 24.0 g Oxalsäure und 150 mL Wasser überschichtet und bei RT solange stehengelassen, bis das gesamte Aluminium abreagiert hat und kein Wasserstoff mehr entsteht. Der Versuch wurde abgebrochen, nachdem innerhalb einer Woche keine Reaktion eingetreten war. Der Versuch wurde noch ein weiteres Mal wiederholt, wobei das Reaktionsgemisch bei erhöhten Temperaturen (max. 50 °C) gehalten wurde. Auch hier war keine Reaktion erkennbar.

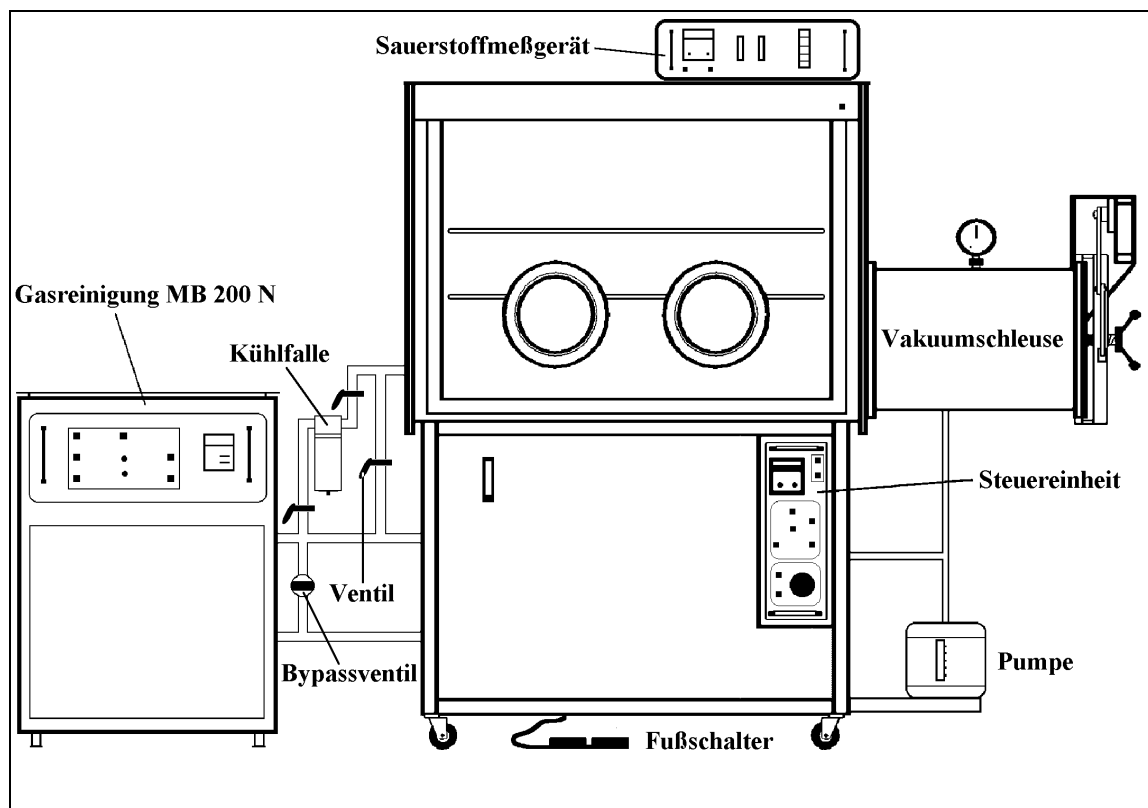
7.4.6.6 Darstellung mittels anodischer Oxidation von Aluminium

In einem Dreihalskolben wurden 150 mL Acetonitril (Merck KGaA, selectipur[®]), Lithiumoxalat $\text{Li}_2(\text{COO})_2$ und Oxalsäure vorgelegt. Über die beiden äußeren Hälse des Dreihalskolbens wurden durch ein Quickfit ummantelte Kupferlitzen gezogen, an der die jeweiligen Elektroden über Krokodilklemmen angeschlossen wurden. Die Opferanode ist ein Aluminiumblech (50·15·2 mm) von 99.9 %iger Reinheit, die Kathode ist ein platiniertes Kupferblech. Unter vorsichtigem Rühren und unter Schutzgasatmosphäre wurde mit einem Spannungskonstanter die Spannung schrittweise auf +10 V gesteigert und 48 h gerührt. Es kam jedoch weder zu einer Gasentwicklung, noch zu einem Auflösen der Aluminiumanode. Die Leitfähigkeit der Reaktionsmischung ist hierbei viel zu gering, so dass nur ein geringer Stromfluss zu beobachten war.

8. Die apparative Ausstattung

8.1 Das Inertgassystem

Der Zusammenbau der Messzelle, die Herstellung der Elektrolytlösungen sowie die elektrochemischen Messungen an Lithiumelektrolyten erfolgt in einem Handschuhkasten der Firma MBraun (Typ: MB150BG) (Abbildung 46). Im Inertgasraum des Handschuhkastens herrscht eine Argonatmosphäre (Linde, Ar 4.6) mit einem Wassergehalt von 0.1 – 1 ppm bzw. einem Sauerstoffgehalt von 1 – 5 ppm, welche jeweils über ein externes Messgerät kontrolliert werden. Die Argonatmosphäre wird durch eine ständige Umwälzung über Molsieb (X-13) und BTS-Katalysatoren aufrecht erhalten. Die Katalysatoren werden je nach Bedarf mit einem Gemisch aus 93.5 % Argon und 6.5 % Wasserstoff (Linde, *Varigon*[®]) regeneriert. Die Regeneration erfolgt automatisiert. Stickstoffspuren werden über ein spezielles Nachreinigungsverfahren entfernt. Der Umwälzgasstrom wird über einen 740 °C heißen Titanschwamm geleitet und somit der Stickstoff aus der Atmosphäre entfernt.

Abbildung 46: MBraun-Handschuhkasten^[119]

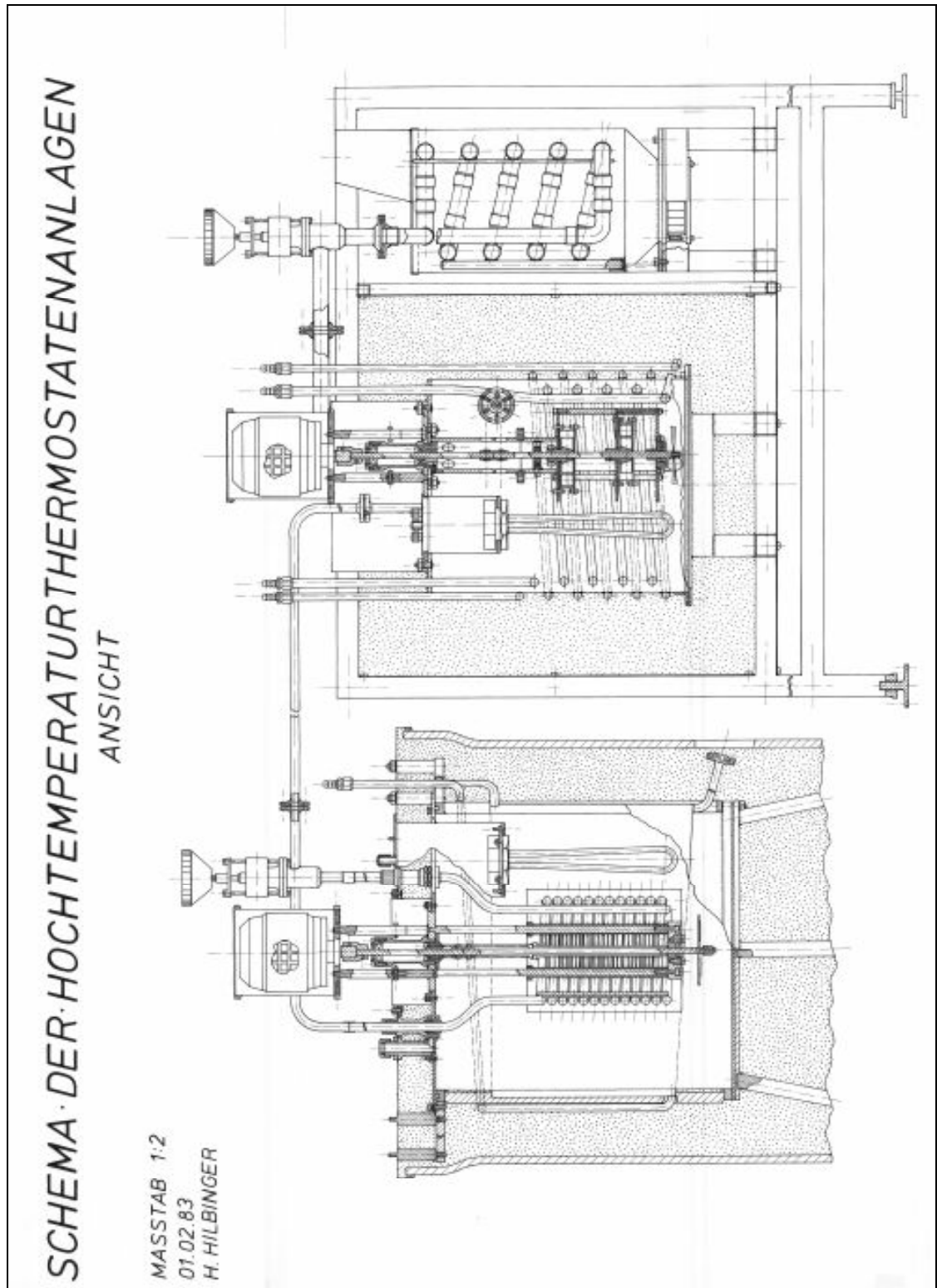
8.2 Die Thermostatenanlage für tiefe Temperaturen

Der Aufbau und die Kenndaten der Thermostatenanlage finden sich bei Wachter und Barthel^[120]. Die Anlage wird für die Thermostatisierung bei der Vermessung von Leitfähigkeiten, der Aufnahme von Impedanzspektren und der Bestimmung der Dichten eingesetzt. Der Temperaturbereich des Thermostaten liegt zwischen -50 °C und $+50\text{ °C}$. Prinzipiell besteht die Anlage aus einem isolierten Thermostatenbad, das mit Silikonöl (Baysilon M5) befüllt ist, einem Kryostaten und einem Heizer, der mittels eines PID-Reglers gesteuert wird. Der Temperaturabgleich erfolgt durch eine Wheatstone-Brücke, welche mit einem hochohmigen Pt-Widerstandsthermometer verbunden ist.

Die Kühlleistung wird über ein Nadelventil per Handrad eingestellt. Zusätzlich zur Regelheizung ist die Anlage mit einem Zusatzheizer großer Leistung ausgestattet, der zur Überbrückung größerer Temperaturintervalle benutzt werden kann. Die Temperaturkonstanz der Apparatur liegt bei $5 \cdot 10^{-3}\text{ K}$. Über eine Umwälzpumpe können externe Geräte angeschlossen werden, die thermostatisiert werden müssen.

8.3 Die Thermostatenanlage für hohe Temperaturen

Der Aufbau dieser Anlage entspricht im allgemeinen dem Aufbau obiger Anlage. Die kalte Quelle ist hier kein Kryostat, sondern reguläres Leitungswasser bzw. ein luftgekühlter Vorthermostat, dessen Temperatur ca. 10 K unter der gewünschten Temperatur gewählt werden soll ^[121]. Das Silikonöl ist hier Baysilon M40. Mit dieser Anlage werden die Messzellen für Impedanzspektren thermostatisiert. Der Temperaturbereich liegt zwischen 25 °C und 165°C. Über eine Umwälzpumpe mit Magnetventil können die Impedanzzellen extern thermostatisiert werden (Abbildung 47).

Abbildung 47: Schema der Hochtemperaturthermostatenanlage^{iv}

^{iv} Mein Dank gilt Herrn Herbert Hilbinger, für die Anfertigung und Bereitstellung der Konstruktionszeichnung

8.4 Messgeräte zur elektrochemischen Charakterisierung

8.4.1 Zahner IM6

Das Messgerät *IM6*, der Firma *Zahner Elektrik*, Kronach, besitzt einen integrierten, digital angesteuerten Potentiostaten und eine Impedanzmesseinheit. Die Ansteuerung erfolgt über eine *Flink-Karte (Zahner)*, welche in einen Messrechner eingebaut ist. Die vom Hersteller entwickelte *Thales-Software* ermöglicht die Durchführung und Auswertung von Ergebnissen elektrochemischer Experimente wie Zyklische Voltammetrie und Impedanzspektroskopie.

8.4.2 Autolab

Das Messgerät *Autolab* (Lieferant *Metrohm*) ist mit einem A/D-Wandler und einem D/A-Wandler ausgestattet. Mit dem *Autolab* können gleichzeitig unterschiedliche voltammetrische, amperometrische und impedanzspektroskopische Messungen auf verschiedenen Kanälen durchgeführt werden. Die Bedienung erfolgt wie beim IM6 über einen Steuerrechner über die Herstellersoftware *GPES* (Betriebssystem des Rechners *WIN-NT*).

8.4.3 Solartron 1260

Das *Solartron 1260 FRA* (**f**requency **r**esponse **a**nalyzer) ist ein Gerät zur Aufnahme von Impedanzspektren. Über die Herstellersoftware *ZPlot* wird das Gerät über einen Messrechner angesteuert, mit dem Programm *ZView* können die Messungen ausgewertet, gefittet und über Ersatzschaltbilder simuliert werden. Mit dem *Solartron 1260* werden die Impedanzspektren von Polymer-Gelelektrolyten gemessen.

8.4.4 Der Messplatz zur Bestimmung der Leitfähigkeit flüssiger Elektrolyte

Die Leitfähigkeitsmessbrücke^[122] besteht aus einer symmetrischen Wheatstone Brücke mit Wagnerschem Hilfszweig, einem Frequenzgenerator, dessen Frequenzen im Bereich von 30 Hz bis 10 kHz einstellbar sind und einer Widerstandsdekade. Widerstände von 500 Ω bis 100 k Ω können mit der Dekade abgeglichen werden, bei höheren Widerständen lässt sich ein Präzisionswiderstand parallel schalten.

8.5 Bestimmung der Dichte

Die Dichten ρ_i von Lösungsmitteln, Lösungsmittelgemischen und ungelerten Polymergel-Elektrolyten werden mittels eines Biegeschwingers der Firma *A. Paar*, Graz bestimmt. Die Messapparatur setzt sich aus einem Steuergerät (DMA 60) und einer thermostatisierbaren Messzelle (DMA 601 HT) zusammen.

Das Messprinzip der Dichtebestimmung beruht auf der Bestimmung der Schwingungsdauer eines mit einer Flüssigkeit befüllten u-förmigen Glasrohres, welches auf elektronischem Wege zu einer ungedämpften Schwingung angeregt wird. Die Eigenfrequenz der Schwingung hängt von der Masse des zu untersuchenden Präparates ab. Die Dichtemessungen werden im Bereich von $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

Die Ablesegenauigkeit des Biegeschwingers beträgt $\pm 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.^[123]

Der Fehler, der durch die Temperaturschwankungen innerhalb der Messzelle bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ verursacht wird, liegt bei $\pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und die Ungenauigkeit der Dichte des verwendeten Milliporewassers bei $\pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die so bestimmten Dichten sind mit einem Wert von $3 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ fehlerbehaftet.

Vor den Dichtemessungen wird das Gerät mit nachgereinigtem Stickstoff und entgastem Milliporewasser bei einer Temperatur geeicht.

Aus den Messwerten kann man gemäß Gleichungen (49) und (50) die Apparatkonstanten A und B errechnen.

$$A = \frac{\tau_{H_2O}^2 - \tau_{N_2}^2}{\rho_{H_2O} - \rho_{N_2}} \quad (49)$$

$$B = \tau_{H_2O}^2 - A \cdot \rho_{H_2O} \quad (50)$$

τ_i sind die vom Gerät ausgegebenen Schwingungszeiten und ρ_i die tabellierten Dichtewerte für Wasser und Stickstoff. Es ergeben sich folgende Gerätekonstanten:

A	B
6,56374 cm ³ ·g ⁻¹	7,18942

Unbekannte Dichten können nun mit folgender Beziehung (Gleichung (51)) berechnet werden.

$$\rho = A^{-1} \cdot (\tau^2 - B) \quad (51)$$

Die Schwingungsdauer τ wurde durch Mittelwertbildung aus 7 Messwerten bestimmt. Die Thermostatisierung erfolgt durch einen mit Silikonöl gefüllten Präzisionsthermostaten und einer Umwälzpumpe.

8.6 Messzellen

8.6.1 Leitfähigkeitsmesszellen für flüssige Elektrolytlösungen

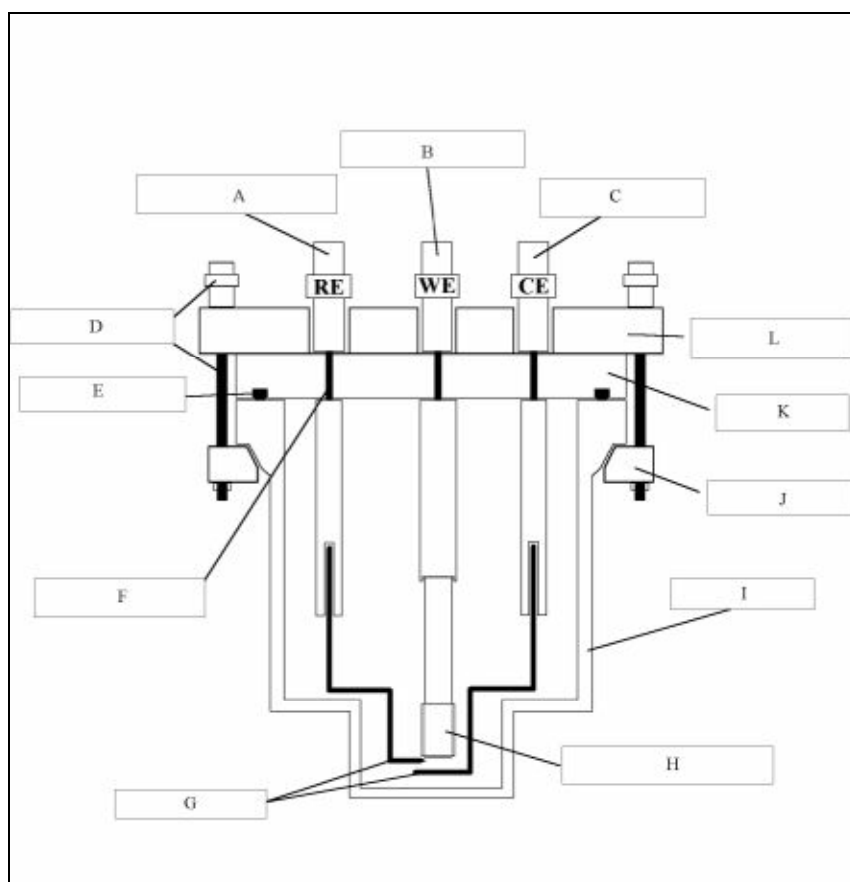
Für Leitfähigkeitsmessungen flüssiger Elektrolytlösungen und den ungelierten Polymergel-Elektrolyten wurden Kapillarzellen verwendet. Mit diesen Zellen können geringe Mengen an Elektrolytlösung (ca. 2 mL) vermessen werden. Die Zellen bestehen aus einem Glas U-Rohr, in welches zwei Platinring-Elektroden eingeschmolzen sind. Die Messungen erfolgen in 2-Elektrodenanordnung. Die befüllte Zelle wird mit Glasschliffkappen und Teflonhülsen verschlossen und in einen Plexiglasdeckel eingesetzt, mit dem das Thermo-
statenbad verschlossen wird. Die Messzellen haben folgende Zellkonstanten B , welche über die Methode der Kreuzzeichnung bestimmt wurden^[124].

Zelle	Zellkonstante B [cm^{-1}]
1	27.79
2	38.36
3	47.94
4	57.63
5	64.39
6	85.06

Tabelle 11: Zellkonstanten der Leitfähigkeitsmesszellen

8.6.2 Messzelle für Zyklische Voltammetrie

Die Bestimmung des anodischen Oxidationspotentials der Lithiumsalze wird in einer speziell konstruierten Messzelle durchgeführt, siehe Abbildung 48. Die Zelle ist so gestaltet, dass zum einen ein Eindringen von Außenatmosphäre unmöglich ist, und zum anderen die Elektrolytmenge, welche für die Messung benötigt wird, geringgehalten wird. Die Füllmenge beträgt ca. 10 mL. Die Messzelle besteht aus einem zylindrischen Glasgefäß mit Glasdeckel und einem *Kalrez*[®]-Dichtring. In den Glasdeckel sind Platingewindestifte eingeschmolzen. An diesen Stiften werden in der Zelle die Elektrodenhalterungen samt Elektroden angeschraubt und außen die Steckverbindungen für die elektronischen Anschlüsse befestigt. Durch Verschrauben der Andruckplatte mit einem Teflon-Andruckring wird der Deckel gasdicht auf die Glaszelle gepresst, wobei auf ein gleichmäßiges Anzugsmoment der Kontermuttern geachtet werden sollte, um Spannungen zu vermeiden. Der Zusammenbau erfolgt innerhalb des Inertgassystems.



A	Anschluss für Referenzelektrode
B	Anschluss für Arbeitselektrode
C	Anschluss für Gegenelektrode
D	Andruckschrauben
E	Kalrez [®] -Dichtring
F	Eingeschmolzene Pt-Stifte
G	Lithiumbleche
H	Teflonhülse
I	Glasgefäß
J	Teflon-Anpressring
K	Glasdeckel
L	Plexiglas [®] -Deckel

Abbildung 48: Messzelle für Zyklische Voltammetrie

8.6.2.1 Vorbereitung der Messung und Anordnung der Elektroden

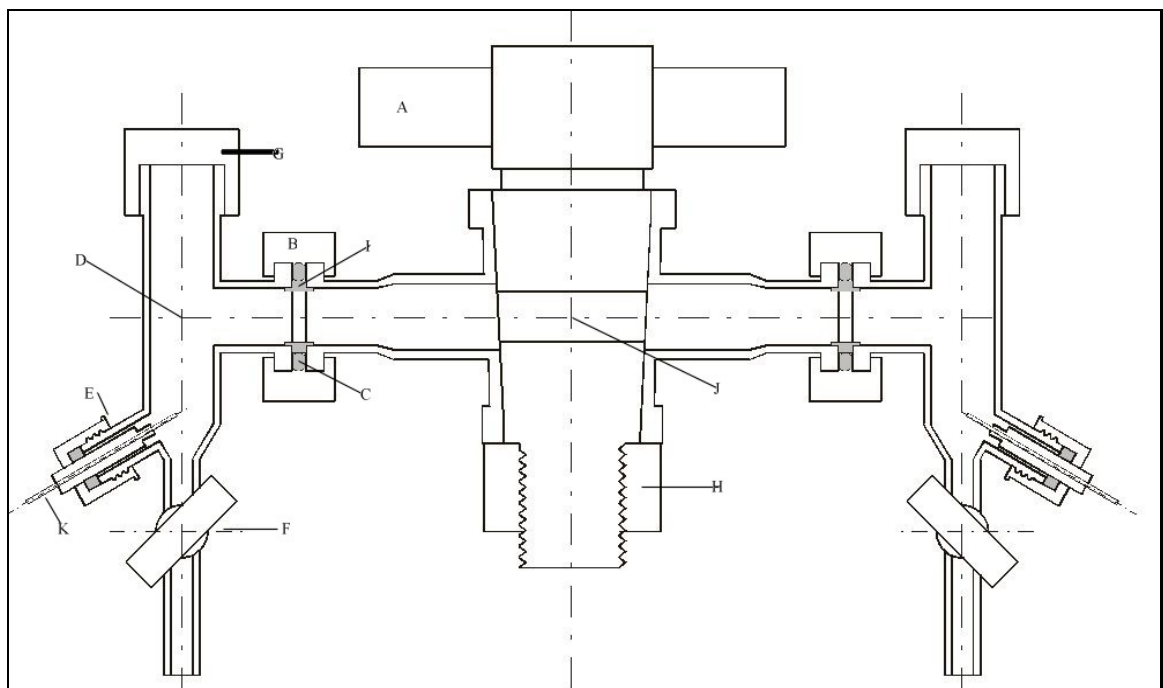
Um eine Messreihe so zu gestalten, dass diese reproduzierbar und mit anderen Messungen vergleichbar ist, muss darauf geachtet werden, immer die gleichen Anfangsbedingungen zu haben. Dazu zählt die gründliche Reinigung und mechanische Vorbehandlung der Arbeitselektroden. Bei der Bestimmung des anodischen Oxidationspotentials von Lithiumsalzen wird als Arbeitselektrode eine *Metrohm* Platinstiftelektrode, welche mit Teflon ummantelt ist, verwendet. Die Elektrodenfläche beträgt 0.0707 cm^2 . Da die Oberflächenbeschaffenheit der Arbeitselektrode eine wichtige Rolle für die Reproduzierbarkeit elektrodenkinetischer Messungen spielt, müssen diese nach folgendem Schema vorbehandelt werden:

Die Arbeitselektrode wird mit einer von *Siemens* selbstgebauten Poliermaschine, die exzentrische Schleifbewegungen ausführt, poliert. Begonnen wird mit dem größten Poliertuch absteigend bis hin zu dem feinsten Polierleinen. Zu jedem Poliertuch gibt es Diamant-Poliersuspensionen der Firma *Struers* in unterschiedlichen Korngrößen von $15 \mu\text{m}$ bis zu $1 \mu\text{m}$. Nach jedem Wechsel des Poliertuches wird dieses mit reichlich Wasser und einer Bürste vom Abrieb gereinigt. Nach dem Polieren sollte die Oberfläche der Elektrode spiegelblank sein. Die Elektrode wird mit einem Zewa-Tuch getrocknet und mit Aceton (Merck KGaA, p.a.) entfettet. Die Elektrode wird über Nacht in einem Vakuumtrockenschrank bei 65°C getrocknet und anschließend mit den anderen, gereinigten Zellbausteinen in den Handschuhkasten eingeschleust.

Die Referenz- und Gegenelektrode wird mit einer Schere aus einem 1.5 mm starken Lithiumblech (Chemetall, $>99.95\%$) geschnitten. Die Gegenelektrode schneidet man auf eine Breite von ca. 10 mm zu, verschraubt sie mit der Elektrodenhalterung mittels einer Inbusschraube und fixiert sie in einem Abstand von ca. 3 mm parallel zur Arbeitselektrode. Die Referenzelektrode schneidet man in der gleichen Größe und formt mit der Schere eine dünne Spitze, welche seitlich zwischen Arbeits- und Gegenelektrode positioniert wird.

8.7 Messzellen zur Bestimmung der Überföhrungszahl

8.7.1 Hittorfzelle



A	Teflon-Hahn	F	Zweiwege-Glashahn
B	Überwurfspange	G	Schraubkappe
C	O-Ring	H	PE-Überwurfmutter
D	Elektrodenraum	I	Teflon-Scheibe
E	Quickfit	J	Mittelsegment

Abbildung 49: Hittorfzelle für Polymer-Gelelektrolyte (CAD)

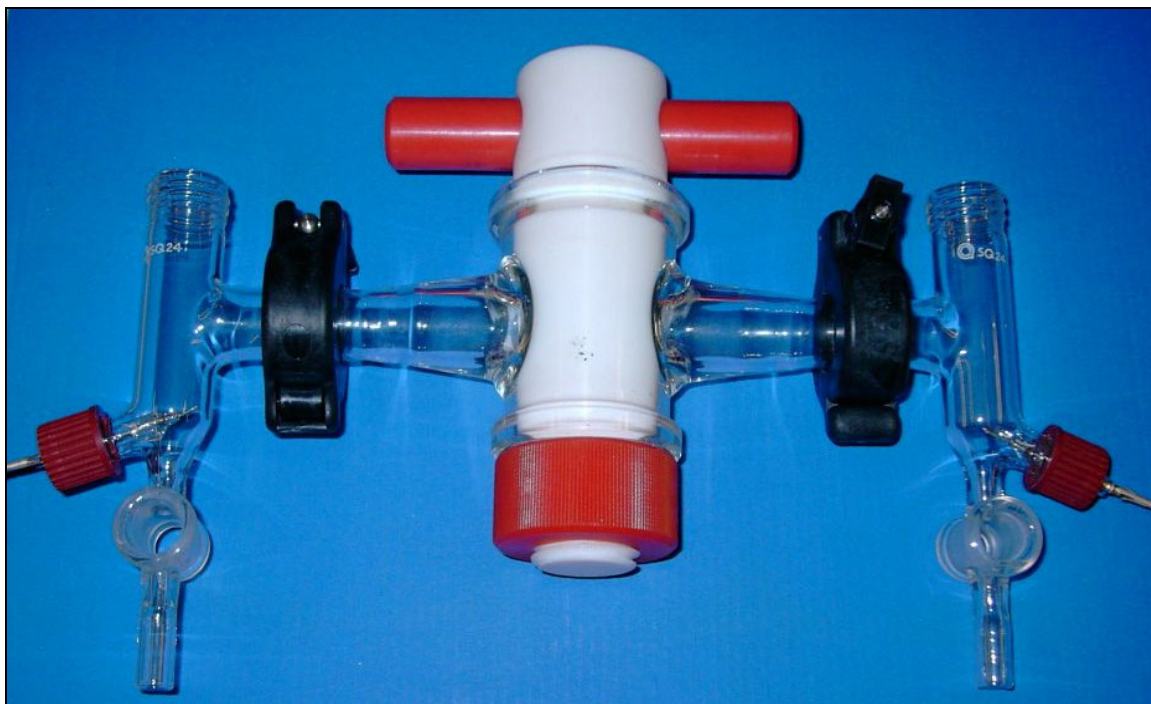


Abbildung 50: Hittorfzelle für Polymer-Gelelektrolyte (Photo)

Das Messprinzip zur Hittorf-Methode ist ausführlich in Kapitel 3.1.1 und Kapitel 3.2.3 beschrieben.

Die Hittorfzelle besteht aus drei Glassegmenten (Abbildung 49 und Abbildung 50), das rechte und linke Seitenteil (Elektrodenräume), sowie das Mittelteil. Das rechte und linke Seitenteil sind spiegelsymmetrisch konstruiert und so in ihrem Aufbau identisch. Die drei Glassegmente werden mit Überwurfspangen der Firma *Huntington* miteinander verbunden, wobei die Abdichtung untereinander über dazwischen platzierte Teflon- und O-Ringe erfolgt. In das mittlere Segment ist ein Teflon-Hahn 12 NS der Firma *Rettberg* mit feuerpoliertem Schliff eingebracht. Der Hahn hat einen durchbohrten Kanal mit einem Innendurchmesser von 18.1 mm und kann mit einer Überwurfmutter im Schliff fixiert werden. Der Zweck des Hahns ist das zügige Abtrennen des rechten Seitenteils vom linken, nachdem die Spannung bei der Messung abgestellt wurde. Um eine erneute Durchmischung aufgrund von Diffusion und Konvektion zu verhindern, müssen die Elektrodenräume nach der Messung von einander separiert werden. Die Seitenteile bestehen aus einem Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 17.5 mm, welches sich nach unten hin verjüngt und in einem Zweiwege-Glasschliffhahn mündet. Oben ist auf das Glasrohr ein SQ-24 Glasgewinde aufgeschmolzen, über das die Zelle befüllt und verschlossen werden kann. Auf etwa halber Höhe ist seitlich ein Flansch angebracht, über

den die Seitenteile mit dem mittleren Segment verbunden werden. Kurz oberhalb des Glasschliffhahns ist angeschrägt ein *Quickfit*-Verbindungsstück angeschmolzen, in dem die Stromableiter aus Platindraht befestigt sind. Der Platindraht wird mit Quecksilber überschichtet und ergibt so die Elektroden, die Kathode oder Anode, für die Messung.

Die Zelle wird über beide Seitenteile mit geöffnetem Hahn im Mittelsegment so befüllt, dass die Zelle gasblasenfrei mit Polymer-Gel ausgefüllt ist. Die Zelle wird verschlossen und über die Platindrähte wird die gewünschte Spannung, die von System zu System variieren kann, angelegt. Die Spannung bzw. die Elektrolysezeit sollte so gewählt werden, dass eine merkliche Konzentrationsänderung der Kationen in den Zellabschnitten auftritt. Nach einer gewissen Zeit wird die Spannung abgeschaltet, der Hahn im Mittelteil geschlossen und das Polymer-Gel aus den jeweiligen Elektrodenräumen möglichst vollständig entnommen. Das Polymergel des Anoden- und Kathodenraums wird auf seinen Lithiumgehalt hin analysiert. Das Quecksilber, das mit dem abgeschiedenem Lithium im Kathodenraum amalgamierte, kann aus den Glashähnen abgelassen und regeneriert werden.

Der Zusammenbau, die Messung, und das Zerlegen der Zelle erfolgt im Inertgassystem.

8.7.2 Messzelle für die Methode nach Bruce, Vincent^[81] und Xu, Farrington^[78]

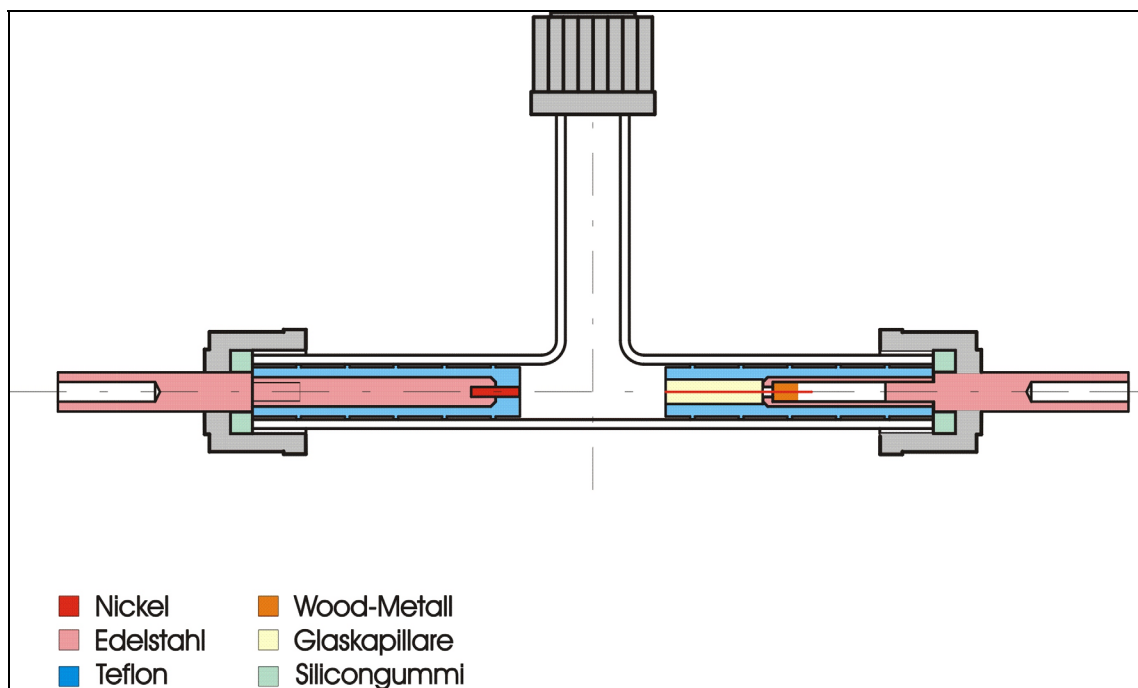


Abbildung 51: Glasmesszelle zur Bestimmung der Überföhrungszahlen nach Bruce und Vincent

Das Prinzip dieser Messmethode ist in Kapitel 3.2.2 beschrieben.

Der Grundkörper der Messzelle besteht aus einem T-förmigen Glasrohr (Abbildung 51), an dessen Ende jeweils ein Glasgewinde angeschmolzen ist. Der Einschub für die Elektroden erfolgt auf den gegenüberliegenden Seiten; über die dritte Öffnung wird der zu vermessende Polymer-Gelelektrolyt eingefüllt. Die Elektroden können in dem Glasrohr beliebig gegeneinander verschoben werden, bis der Elektrolyt gasblasenfrei zwischen den Elektrodenflächen vorliegt. Die Messmethode erfordert keine Konstanz in den Abständen, so dass man flexibel bezüglich der Elektrodenpositionen ist.

Der Elektrodengrundkörper ist ein V2A-Stift mit zwei Innengewinden auf beiden Seiten. Das nach außen gewandte Gewinde dient als Schraubanschluss für die Stromzuleitungen, auf das innere Gewinde wird der Elektrodentip aufgeschraubt. Der gesamte V2A-Stift ist mit einer Teflonschicht ummantelt. Auf dem Teflonmantel sind Dichtlippen im Übermaß eingefräst, welche beim Einschub in die Glaszelle zur Glaswand hin abdichten.

Die Gegenelektrode ist bei allen Messungen eine Lithiumquelle. Der Elektrodentip ist eine Stahlschraube mit einer aufgesetzten, geriffelten Vertiefung, in die das Lithium eingepresst wird. Das Lithium wird mit einem Messer abgeschabt, bis eine flache, blanke Fläche entsteht. Der ganze Tip wird in den teflummantelten Stahlstift eingeschraubt und in die Zelle eingeführt.

Die Gegenelektrode ist je nach Messung eine Nickel-Makroelektrode mit einem Elektrodendurchmesser von 2 mm oder eine Nickel-Mikroelektrode mit einem Durchmesser von 50 μm .

Die Nickel-Makroelektrode ist ebenso wie die oben beschriebene Gegenelektrode konstruiert; anstelle des zweiten Innengewindes ist ein Nickeldraht mit 2 mm Durchmesser so in das Teflon eingepresst, dass Draht und Teflon bündig abschließen.

Die Nickel-Mikroelektrode besteht aus einem Glaszylinder mit einem Durchmesser von 5 mm, in dessen Mitte ein Nickeldraht (\varnothing 50 μm) eingeschmolzen ist. Der Glaskörper ist in das Teflon eingepasst, so dass Nickeldraht, Glas und Teflon eine plane Fläche ergeben. Problematisch ist die Kontaktierung des feinen Nickeldrahts mit dem V2A-Stahlstift, der als Stromableiter dient. Solch dünne Nickeldrähte lassen sich nur sehr schwer löten. Daher wurde der Nickeldraht zu einem Knäuel gewickelt, auf den Stahl gedrückt und mit pulverisierter Wood'scher Legierung vermengt. Die Elektrode wurde hierauf in einem Trockenschrank 1 h bei Temperaturen über 90°C temperiert, um so die Kontaktierung zu erzwingen.

Beide Nickelelektroden werden wie die Platinelektroden (Kapitel 8.6.2.1) behandelt und poliert.

Von derselben Messzelle wurde noch eine weitere Variante angefertigt, mit der es möglich ist, temperaturabhängige Messungen durchzuführen (Abbildung 52). Um die T-Glaszelle wurde ein Thermostatenmantel aus Glas angebracht, der über zwei Oliven mit einem Thermostaten oder Kryostaten verbunden werden kann. So können mit dieser Zelle auch Leitfähigkeiten von Polymer-Gelelektrolyten oder temperaturabhängige Polarisationsmessungen zwischen zwei blockierenden Elektroden gemessen werden.

Der Zusammenbau, die Messung, und das Zerlegen der Zelle erfolgt im Inertgassystem.



Abbildung 52: Thermostatisierbare T-Glaszelle

8.8 Messzellen zur Bestimmung von Leitfähigkeiten mittels Impedanzspektroskopie

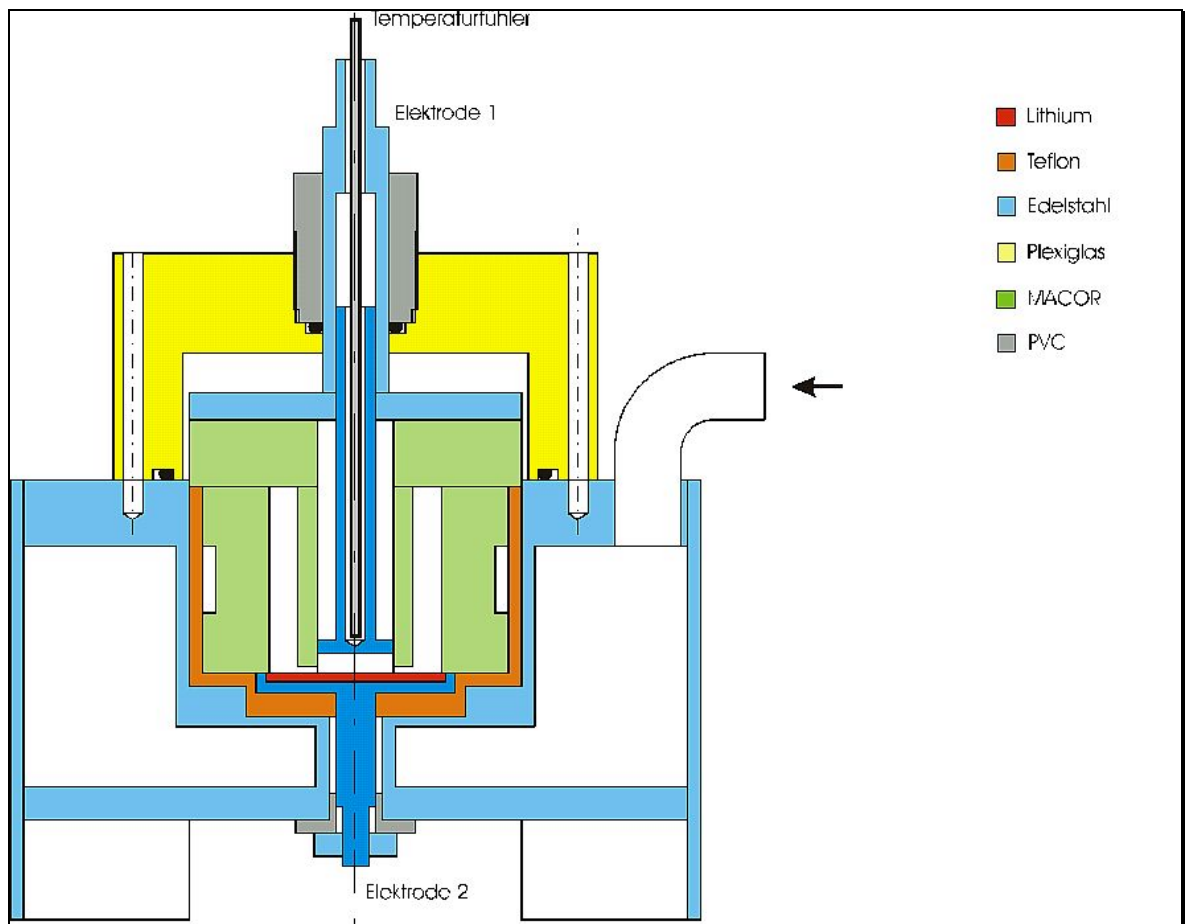


Abbildung 53: Messzelle zur Aufnahme von Impedanzspektren

Die Messzelle zur Aufnahme von Impedanzspektren an Polymer-Gelelektrolyten ist schematisch in Abbildung 53 dargestellt.

Der Grundkörper ist ein hohler V2A-Stahlbehälter mit einem Außendurchmesser von 105 mm. An der Zelle sind zwei Kupferrohre angebracht und hartverlötet. An jedem Kupferrohr ist eine absperrende, leckagesichere *CDC-Schnellverschlusskupplung* angelötet, über welche die Zelle an eine Umwälzpumpe angeschlossen wird und somit thermostatisiert werden kann. Abbildung 54 zeigt ein Foto des Grundkörpers.



Abbildung 54: Stahlgrundkörper der Impedanzmesszelle

In der Mitte des Grundkörpers ist eine runde Vertiefung eingefräst, in der die eigentliche Messanordnung eingebaut wird. In die Vertiefung wird eine dünnwandige Teflonschale eingelassen, um die Elektroden und den Elektrolyten von der Stahlwandung zu isolieren und elektrisch zu entkoppeln. Am Boden wird durch eine Bohrung die Gegenelektrode eingesetzt. Die Gegenelektrode ist eine Stahlschraube mit einer planen Fläche mit unterschiedlichen Durchmessern. Die gewünschte Elektrode wird, wie in Kapitel 8.6.2.1 beschrieben, gereinigt und poliert.

Auf die Gegenelektrode wird das Polymergel aufgetragen und ein *Macor*-Distanzstück eingesetzt. Das Distanzstück ist ein Zylinder mit einer großen Bohrung in der Mitte, über welche die Arbeitselektrode eingeführt wird. Zudem sind vier dünnere Bohrungen konzentrisch um die mittige Bohrung angebracht, die als Überlauf und Ausgleich der Volumenänderung des Elektrolyten bei steigender Temperatur dienen. Abbildung 55 zeigt ein Foto des *Macor*-Zylinders.



Abbildung 55: Macor-Zylinder

Die Arbeitselektrode ist eine hohle Stahlschraube, die mit *Macor* ummantelt ist. Die Elektrodenfläche ist eine plane V2A-Stahlfläche, die genauso behandelt wird wie die Gegenelektrode. In die Innenbohrung kann ein Temperaturfühler eingeführt werden, der direkt auf der Elektrodenfläche aufsitzt. Mit dem Temperaturfühler kann die exakte Messtemperatur, die in der Zelle herrscht, verfolgt werden.

Auf den *Macor*-Zylinder werden *Macor*-Distanzscheiben, mit unterschiedlichen Höhen aufgelegt, welche den Elektrodenabstand und mit dem Elektrodendurchmesser die Zellkonstante definieren.

Über das fertige Messarrangement wird eine Plexiglaskappe gesteckt, die über sechs Rändelschrauben auf dem Grundkörper fixiert wird. Die Stromzuleitung für die Arbeitselektrode erfolgt durch eine Bohrung in der Kappe; diese dichtet die Zelle nach außen hin über O-Ringe von der Atmosphäre ab (Abbildung 56).

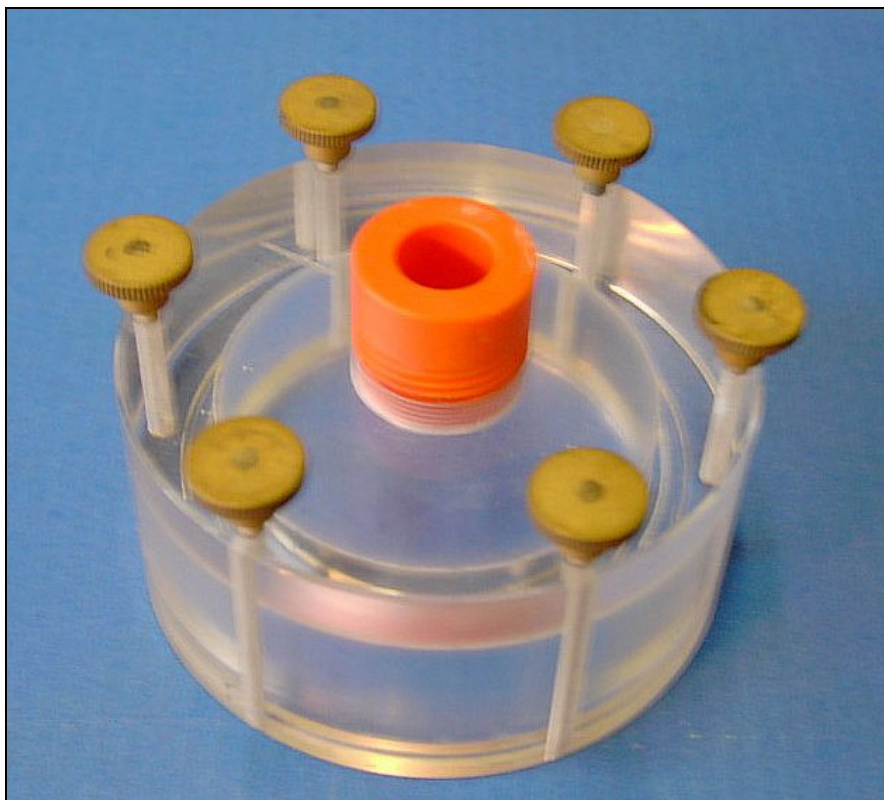


Abbildung 56: Plexiglas-Kappe

Über die Innenbohrung der Arbeitselektrode wird der Temperaturfühler eingesetzt und die Stromzuleitungen mit Kabelschuhen an den Elektroden befestigt.

Die komplette Messzelle wird an den Thermostaten angeschlossen und in einen Styropor-Block, der innen eine Vertiefung in Form der Zelle hat, isoliert. Das Styropor soll größere Temperaturschwankungen, bedingt durch Änderungen in der Raumtemperatur, abdämpfen. Die Zuleitungen werden an das Messgerät *Solartron 1260* angeschlossen und die Impedanzspektren temperaturabhängig aufgenommen.

Mit dieser Messzelle ist es möglich, ausgehend von der Raumtemperatur bis hin zu höheren Temperaturen zu messen. Für Messungen unterhalb der Raumtemperatur ist dieser Zelltyp nicht geeignet, da die Position der Elektroden fixiert ist und sich bei Erniedrigung der Temperatur der Gelelektrolyt kontrahiert und dadurch der Kontakt zu den Elektroden abreißt. Bei Temperaturerhöhung kann sich der Gelelektrolyt in die Überlaufbohrungen ausdehnen.

Der Zusammenbau der Zelle erfolgt im Inertgassystem.

9. Die elektrochemischen Messungen

9.1 Lithiumborate und Lithiumphosphate

9.1.1 Elektrochemisches Verhalten an Platin

Eine hohe anodische Stabilität der Elektrolytkomponenten ist eine Grundvoraussetzung für den späteren Einsatz in wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien. Elektrochemische Experimente an Platin- und Aluminiumelektroden, wie beispielsweise die Bestimmung des Potentialfensters des Elektrolyten, ermöglichen eine gute Simulation des oxidativen Verhaltens an realen Elektrodenmaterialien.

Die Bestimmung der oxidativen Grenzpotentiale erfolgt mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie (CV). Die Ergebnisse dieser Messungen hängen von den experimentellen Bedingungen ab, die man dem System auferlegt. Die Werte für die Vorschubgeschwindigkeit v des Potentials reichen von 2 bis 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, die Werte für die anodische Stromdichte j_{ox} von 0.01 bis 3 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-1}$. Leider gibt es für CV-Experimente keine allgemeingültigen experimentellen Bedingungen. In der Literatur wurden etliche Untersuchungen zur anodischen Stabilitätsgrenze mit einer gesättigten Kalomel-Elektrode als Referenzelektrode durchgeführt und die Reaktionsprodukte mit potentiostatischer

Elektrolyse unzureichend analysiert. Daher müssen eventuell auftretende, unbekannte Potentiale und die ungenügende Kenntnis von Elektrodenprozessen bei der Beurteilung solcher experimentell gewonnener Daten mit in Betracht gezogen werden.^[32]

So gibt es mit der Methode von Jow et al. eine Alternative zur Bestimmung des anodischen und des kathodischen Zersetzungspotentials.^[125] Mit diesem Verfahren können zudem Zusammenhänge zwischen kathodischen und anodischen Peaks im CV erklärt und eine Trennung von irreversiblen Faradayschen und kapazitiven, reversiblen Faradayschen Strömen ermöglicht werden.

Die Zyklovoltammogramme zur anodischen Stabilität werden von uns in der Regel mit einer Vorschubsgeschwindigkeit von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ aufgenommen und das Anfangspotential der Oxidation durch Extrapolation des linearen Anstiegs der $j(E)$ -Funktion auf $0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ermittelt. Wie oben erwähnt, gibt es in der Literatur auch andere Vorschriften zur Bestimmung des anodischen Oxidationspotentials.

Das Startpotential ist das jeweilige Ruhepotential E_R des Systems, welches in der Regel zwischen +2.7 und +3.1 V gegen Li/Li^+ -Pseudoreferenzelektroden liegt. Zur Bestimmung der anodischen Grenze empfiehlt es sich, das obere Umkehrpotential schrittweise zu steigern, bis ein deutlicher Anstieg der Stromdichte detektiert wird. Insgesamt werden pro Messung fünf Zyklen absolviert. Die Messungen werden in der Messzelle, die in Kapitel 8.6.2 vorgestellt wird, durchgeführt.

In Tabelle 12 sind die Messparameter zur Bestimmung der anodischen Stabilität aufgeführt.

Messanordnung	3-Elektrodenanordnung
Arbeitselektrode	Platin
Gegenelektrode	Lithium
Referenzelektrode	Lithium
Startpotential	Ruhepotential E_R
Oberes Umkehrpotential	3.8-5.5 V vs. Li/Li^+
Potentialvorschubsgeschwindigkeit	$10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
Messzyklen	5
Messtemperatur	RT

Tabelle 12: Messparameter zur Bestimmung der anodischen Stabilität

9.1.1.1 Lithium-bis[2-(hydroxy- κ O)propanolato(2-)- κ O']borat (1-)

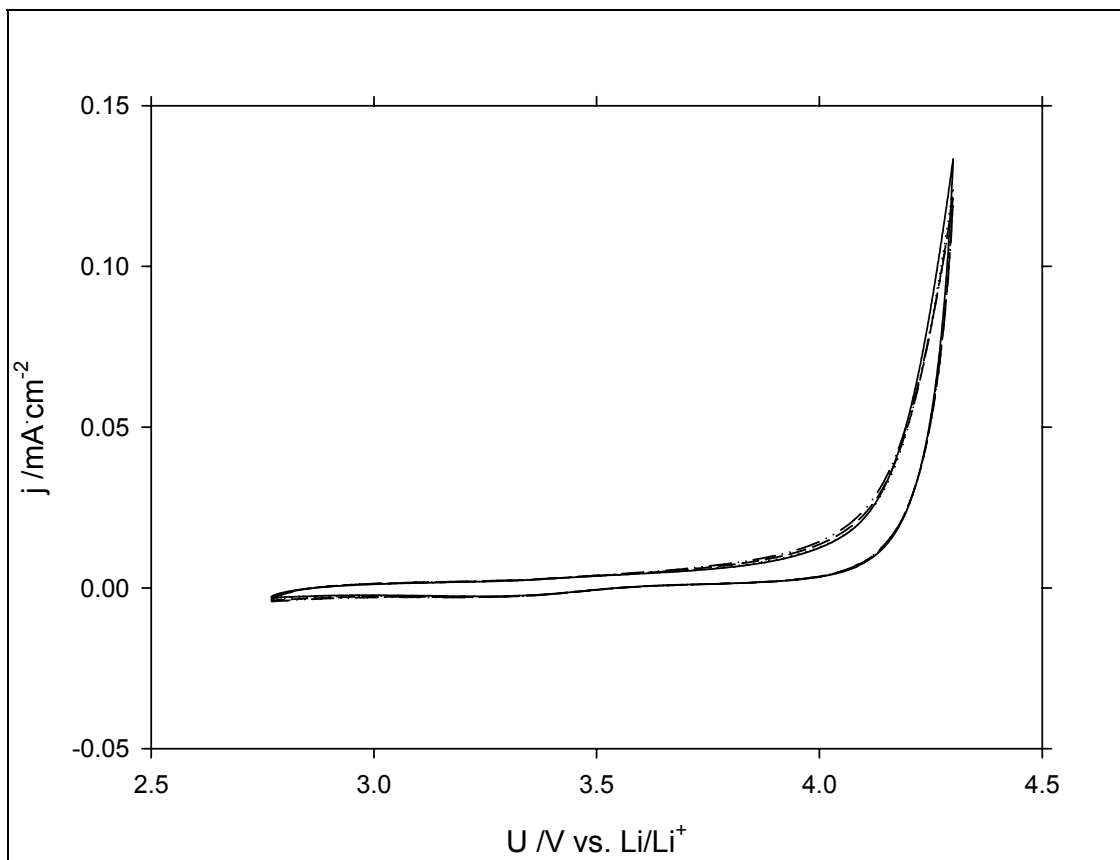


Abbildung 57: CV zum anodischen Verhalten an Platin von Lithium-bis[2-(hydroxy- κ O)propanolato(2-)- κ O']borat (1-) $0.63 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{LM}}^{-1}$ in DMSO

Abbildung 57 zeigt das an Platin erhaltene Zyklovoltammogramm des Lithium-bis[2-(hydroxy- κ O)propanolato(2-)- κ O']borat (1-) („Lithiumlactatoborat“). Entgegen den üblicherweise als Lösungsmittel eingesetzten Carbonaten, wird hier DMSO (Merck KGaA, *seccosolv*[®], aufbewahrt über Molsieb 4\AA) als Lösungsmittel verwendet. Das Lithiumlactatoborat ist in organischen Carbonaten nur sehr schwer löslich, nur in DMSO wird eine hinreichende Löslichkeit beobachtet. Siehe hierzu auch Kapitel 7.3.4. Bemerkenswert ist der nur sehr geringe Anstieg der Stromdichten ($0.01 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) im Bereich von 3.0 bis 4.0 V gegen Li/Li^+ . Durch Extrapolation des steilen, linearen Anstiegs der Stromdichten j ergibt sich ein Oxidationspotential E_{ox} von 4.1 bis 4.2 V vs. Li/Li^+ . Es kann keinerlei reduktive Zersetzung des Leitsalzes im Bereich von 2.7 bis 4.3 V vs. Li/Li^+ entdeckt werden. Eine Passivierung der Platinelektrode findet nicht statt, die Stromdichten eines jeden Zyklus bleiben annähernd konstant.

9.1.1.2 Lithium-difluoro-[2-(hydroxy- κ O)benzolato(2-)- κ O']borat (1-)

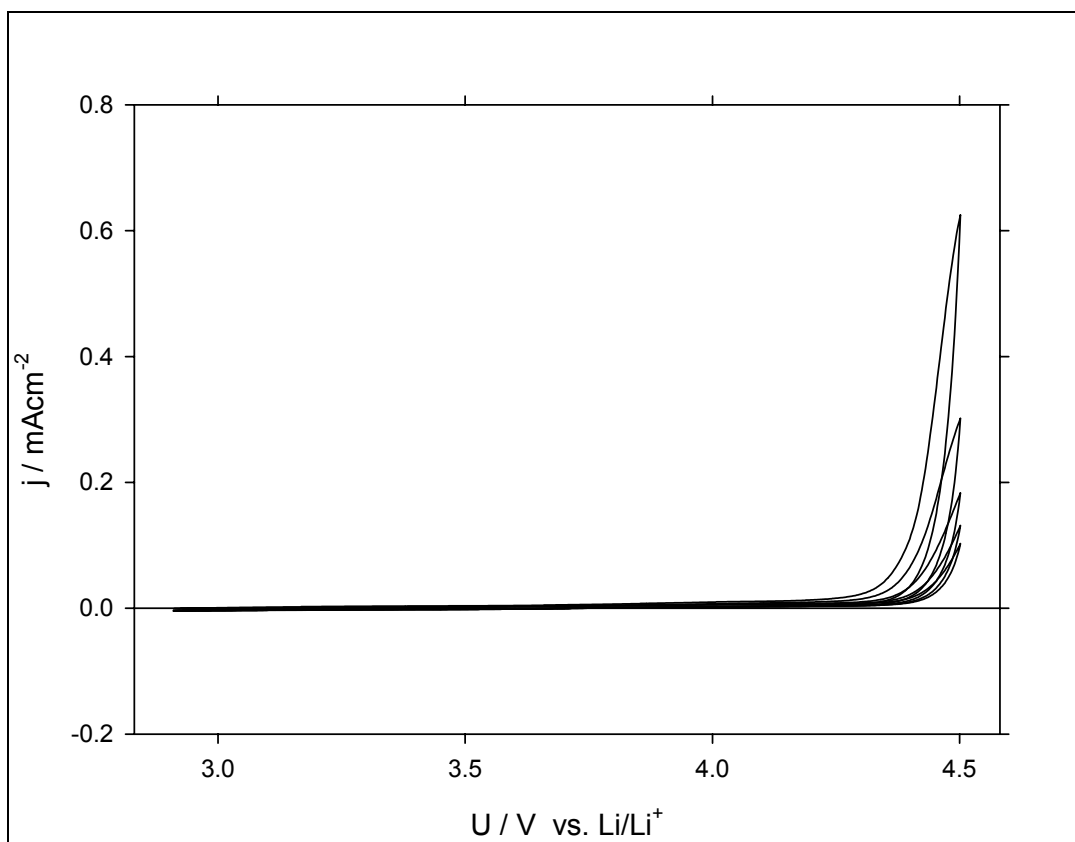


Abbildung 58: CV zum anodischen Verhalten an Platin von Lithium-difluoro-[2-(hydroxy- κ O)benzolato(2-)- κ O'] borat (1-) $0.50 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{LM}}^{-1}$ in EC/PC/DMC (1:1:1)

In Abbildung 58 wird die anodische Grenze des asymmetrischen Borates Lithium-difluoro-[2-(hydroxy- κ O)benzolato(2-)- κ O'] borat (1-) bzw. seiner Mischungen (Kapitel 7.3.2) bestimmt. Das Salz ist in den Carbonatlösungsmitteln sehr gut löslich. Auch hier kommt es nur zu einem geringen Anstieg der Stromdichte im Grundstrombereich. Reduktive Prozesse lassen sich im Messbereich nicht erkennen. Das anodische Zersetzungspotential E_{ox} liegt bei ca. 4.3 V vs. Li/Li⁺. Es kommt jedoch zur Ausbildung einer passivierenden Deckschicht auf der Platinelektrode. Die Stromdichten nehmen pro Zyklus um ca. 50 Prozent ab.

9.1.1.3 Lithium-difluoro-bis[2,2,2-trifluoroacetato(2-)- κ O']borat (1-)

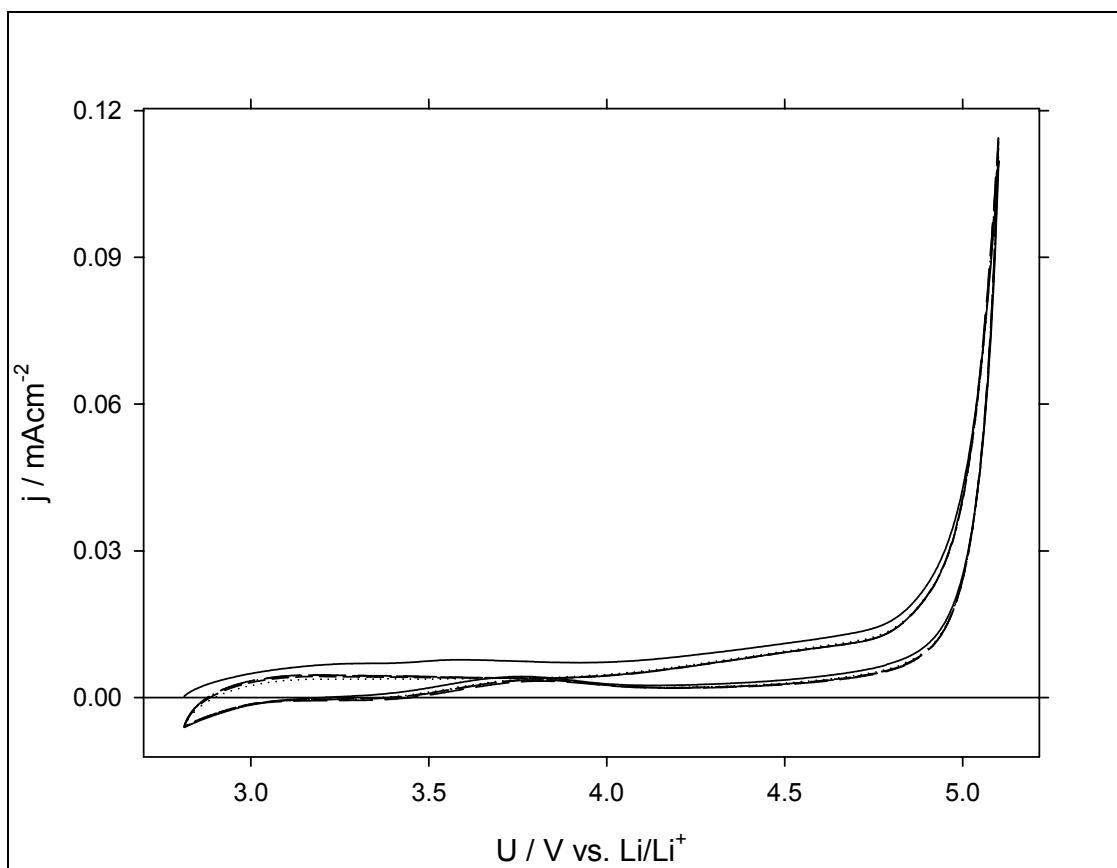


Abbildung 59: CV zum anodischen Verhalten an Platin von Lithium-difluoro-bis[2,2,2-trifluoroacetato(2-)- κ O']borat (1-) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{LM}}^{-1}$ in EC/PC/DMC (1:1:1)

In Abbildung 59 wird die anodische Grenze eines weiteren asymmetrischen Borates, das Lithium-difluoro-bis[2,2,2-trifluoroacetato(2-)- κ O']borat (1-), und seiner entsprechenden Produktmischung bestimmt (Kapitel 7.3.3). Das Grundstromverhalten im Bereich vom Ruhepotential bei 2.8 V vs. Li/Li^+ bis zur Zersetzungsgrenze ist durch bisher nicht definierbare Prozesse geprägt. Aber auch hier liegen die beobachteten Ströme nur bei sehr kleinen Werten von rund $0.01 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Das Zersetzungspotential E_{ox} liegt bei 4.9 V vs. Li/Li^+ . Es kommt zu keiner Passivierung der Platinelektrode, die Stromdichten bleiben nahezu konstant.

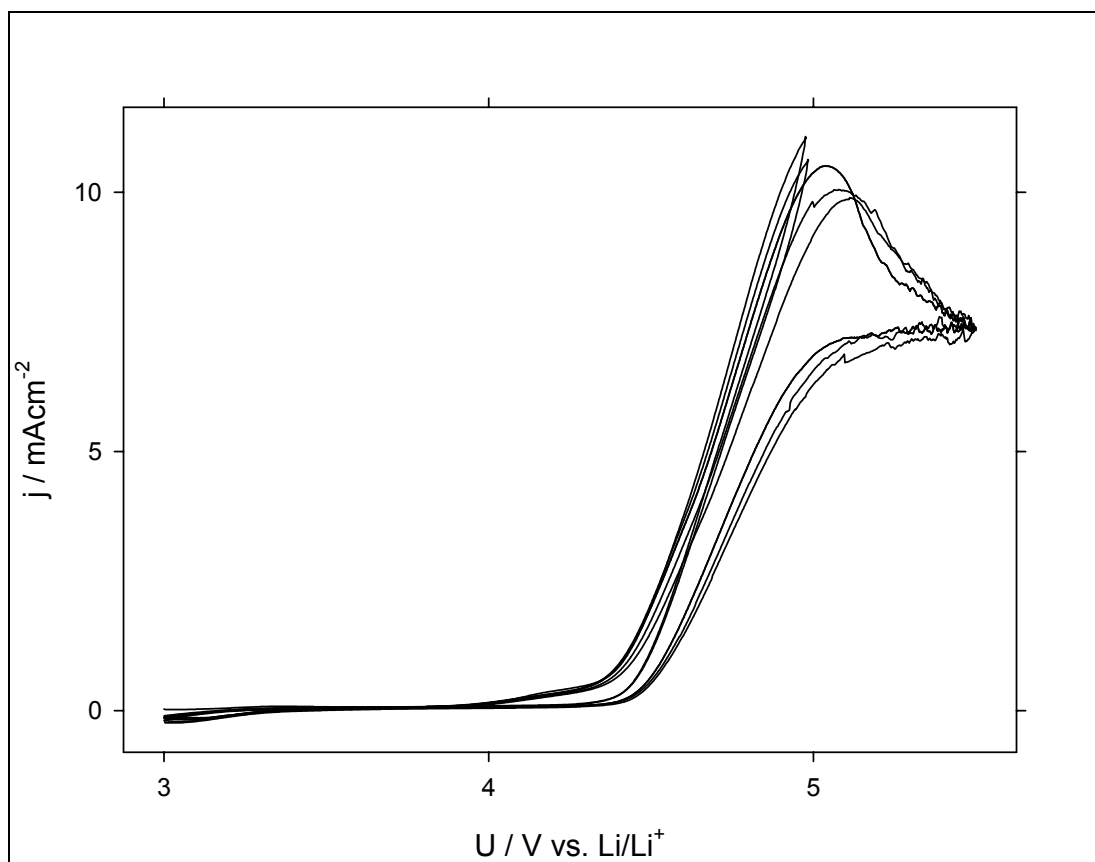
9.1.1.4 Lithium-tris[3,4,5,6-tetrafluoro-1,2-benzoldiolato(2-)]phosphat(1-)

Abbildung 60: CV zum anodischen Verhalten an Platin von Lithium-tris[3,4,5,6-tetrafluoro-1,2-benzoldiolato(2-)]phosphat(1-) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{LM}}^{-1}$ in EC/DMC (1:1)

Abbildung 60 zeigt das an Platin erhaltene Zyklovoltammogramm des Lithium-tris[3,4,5,6-tetrafluoro-1,2-benzoldiolato(2-)]phosphat(1-). Während der Messung wurden weder Gasentwicklung noch Farbveränderungen der Elektrolytlösungen beobachtet. Durch Extrapolation des steilen linearen Anstiegs der Stromdichten erhält man ein anodisches Oxidationspotential von annähernd 4.3 V. Die leichte, stetige Abnahme der Stromdichten pro Zyklus lassen auf irreversible Prozesse schließen.

In Tabelle 13 sind die anodischen Oxidationspotentiale der untersuchten Lithiumsalze zusammengefasst.

Elektrolyt	Oxidationspotential E_{OX} an Platin / V vs. Li/Li^+
Lithium-bis[2-(hydroxy-κO)propanolato(2-)-κO^-]- borat (1-)	4.15
0.63 mol·kg ⁻¹ in DMSO	
Lithium-difluoro-[2-(hydroxy-κO)benzolato(2-)- κO^-]borat (1-)	4.3
0.5 mol·kg ⁻¹ in EC/PC/DMC (1:1:1)	
Lithium-difluoro-bis[2,2,2-Trifluoroacetato(2-)- κO^-]borat (1-)	4.9
0.5 mol·kg ⁻¹ in EC/PC/DMC (1:1:1)	
Lithium-tris[3,4,5,6-tetrafluoro-1,2-benzol- diolato(2-)]phosphat(1-)	4.3
0.5 mol·kg ⁻¹ in EC/DMC (1:1)	

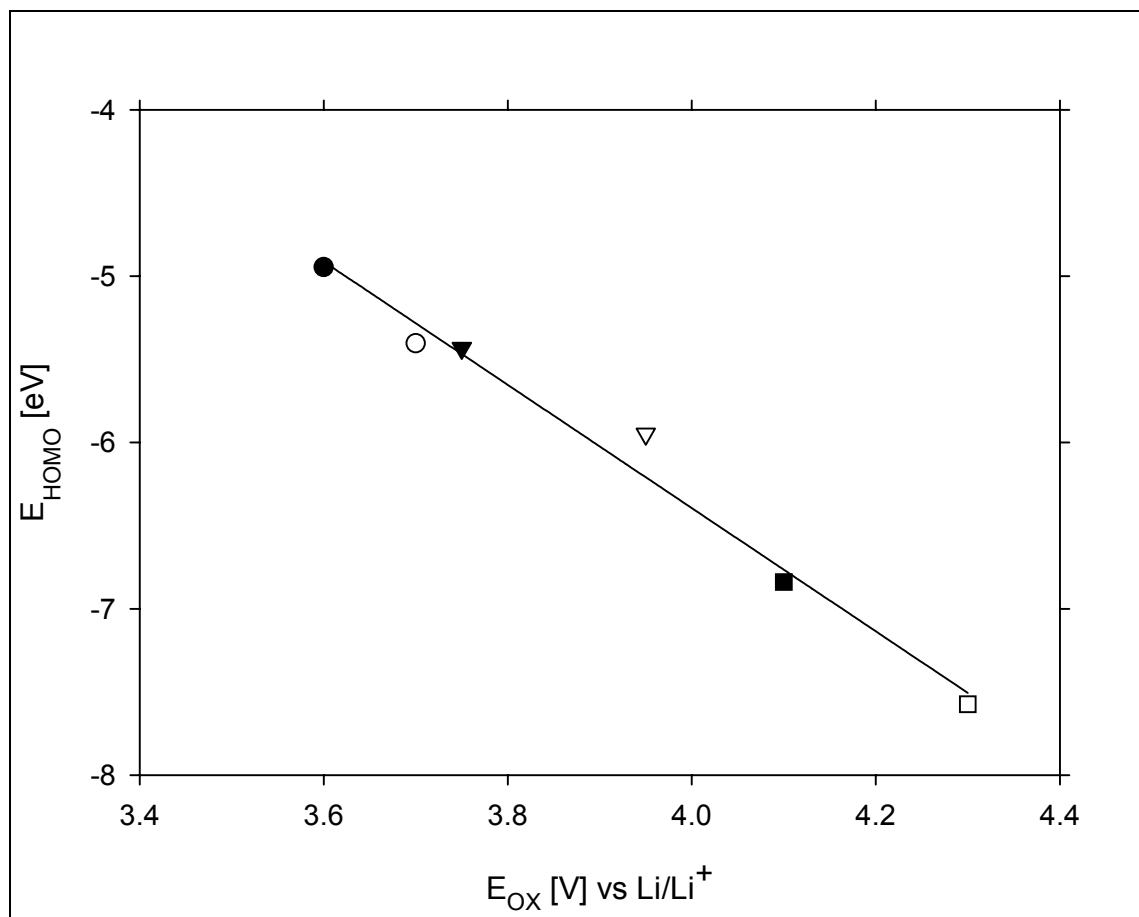
Tabelle 13: Oxidationspotentiale der untersuchten Borate und Phosphate

9.1.2 Korrelation zwischen den HOMO-Energien und den Oxidationspotentialen E_{OX} der untersuchten Salze

Die von Wühr^{[84][42]} für die Stoffklasse der Lithium-chelatoborate begonnene und von Buestrich^{[42][43]}, Schmidt^{[45][46]} und Schmid^[47] fortgesetzte Korrelation zwischen den Oxidationspotentialen und den HOMO-Energien der Anionen wird in dieser Arbeit mit dem neu synthetisierten Lithium-tris[3,4,5,6-tetrafluoro-1,2-benzoldiolato(2-)]phosphat(1-) fortgesetzt und ist bereits publiziert.^[86]

Mit Hilfe von semiempirischen, quantenmechanischen Berechnungen wurden Struktur-optimierungen durchgeführt, welche die HOMO-Energien E_{HOMO} der Anionen im Vakuum liefern. Die Ergebnisse können nicht vorbehaltlos auf Elektrolytlösungen übertragen werden. Da aber die Anionen in dipolar aprotischen Lösungsmitteln, wie sie üblicherweise in Batterieelektrolyten verwendet werden, nur schwach solvatisiert sind und bisher keine Abhängigkeit der Oxidationspotentiale vom Lösungsmittel festgestellt wurde^{[84][40]}, können diese Energiewerte aber wenigstens zu Vergleichszwecken herangezogen werden.

Abbildung 61 zeigt die Korrelation zwischen den E_{HOMO} und den E_{OX} Werten für die Lithium-chelatoborate und -phosphate mit Brenzkatechinderivaten als Liganden.



$\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2$	●	$\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3$	○
$\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_3\text{FO}_2)_2$	▼	$\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_3\text{FO}_2)_3$	△
$\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_4\text{O}_2)_2$	■	$\text{LiP}(\text{C}_6\text{F}_4\text{O}_2)_3$	□

Abbildung 61: Korrelation zwischen E_{HOMO} und E_{OX} organischer Lithium-chelatoborate und Lithium-chelatophosphate

Aus dem linearen Fit erhält man folgende Geradengleichung (Gleichung 52):

$$E_{\text{HOMO}} = -3.70 \pm 0.26 \cdot E_{\text{OX}} + (8.4 \pm 1.0) \quad (52)$$

Die Ausgleichsgerade hat die sehr geringe Standardabweichung von 0.15. Unter Berücksichtigung der Genauigkeit von ± 100 mV bei der Bestimmung des anodischen Oxidationspotentials, ist die Korrelation hervorragend. Dies lässt vermuten, dass die oxidative Zersetzung eines jeden Anions, das Brenzkatechin oder ein Derivat davon enthält, nach dem gleichen Reaktionsmechanismus stattfindet.

9.1.3 Leitfähigkeitsmessungen

Die Herstellung der zu vermessenden Elektrolyte erfolgte im Inertgassystem. Dazu wurde vorher die gewünschte Lösungsmittelmischung über Einwiegen hergestellt und anschließend das Leitsalz hinzugegeben. In einigen Fällen war die Lösungsgeschwindigkeit gering, so dass einige Stunden mit einem Rührstab und Magnetrührer gerührt werden musste.

Die Leitfähigkeitsmessungen werden mit den Glas-Kapillarzellen durchgeführt, die in Kapitel 8.6.1 vorgestellt wurden.

Es wurde temperaturabhängig gemessen. Die Messfrequenz war in allen Fällen 3.5 kHz. Tabelle 14 enthält die errechneten Leitfähigkeitsmesswerte in Abhängigkeit von der Temperatur.

Lithiumsalz	Konzentration	+25 °C	+15 °C	+5 °C	-5 °C	-15 °C
LiBF ₂ SAL	0.5 molal					
	(EC/PC/DMC (1:1:1))	2,53 mS·cm ⁻¹	2,06 mS·cm ⁻¹	1,63 mS·cm ⁻¹	1,24 mS·cm ⁻¹	---
LiBF ₂ SAL	1.0 molal					
	(EC/PC/DMC (1:1:1))	2,25 mS·cm ⁻¹	1,75 mS·cm ⁻¹	---	---	0,59 mS·cm ⁻¹
LiBF ₂ (tfa) ₂	0.5 molal					
	(EC/PC/DMC (1:1:1))	5,81 mS·cm ⁻¹	3,99 mS·cm ⁻¹	3,21 mS·cm ⁻¹	2,48 mS·cm ⁻¹	---
LiBF ₂ (tfa) ₂	1.13 molal					
	(EC/PC/DMC (1:1:1))	3,42 mS·cm ⁻¹	2,10 mS·cm ⁻¹	---	---	0,82 mS·cm ⁻¹
LiP(C ₆ F ₄ O ₂) ₃	0.6 molal (EC/DEC (1:1))	2.09 mS·cm ⁻¹	---	---	---	---

Tabelle 14: Leitfähigkeitsdaten der flüssigen Elektrolytlösungen (Messfrequenz 3.5 kHz)

9.2 Polymer-Gelelektrolyte

9.2.1 Präparation von Polymer-Gelelektrolyten

Im folgenden sind alle Schritte aufgeführt, nach denen die Herstellung von Polymer-elektrolyten und Gelelektrolyten versucht wurde. Die Grundlagen für die Ansätze stammen aus der Patentliteratur^[69], der offenen Literatur^{[126][127]}, Firmenprospekten^{[129][130]} und persönlichen Mitteilungen.

Alle Arbeitsschritte werden im Inertgassystem durchgeführt.

Lithium-hexafluorophosphat LiPF_6 (*Stella*) und Lithium-tetrafluoroborat LiBF_4 (*Stella*) werden in den entsprechenden Mengen in einen Erlenmeyerkolben eingewogen. Parallel dazu werden Lösungsmittelmischungen aus Ethylencarbonat EC, Diethylcarbonat DEC und Propylencarbonat PC hergestellt.^v

Zur schnelleren Auflösung des Ethylencarbonats EC empfiehlt es sich, die Mischung unter Rühren gelinde zu erwärmen. Sobald sich alles EC gelöst hat, wird die Lösungsmittelmischung und das Salzgemisch in eine thermostatisierbare 250 mL Glasflasche mit Schraubgewinde überführt und mit einem *Ultra-Turrax* (*IKA*, Stauffen) 60 min lang kräftig homogenisiert. Um ein Abdampfen der niedrigsiedenden Komponente DEC zu minimieren, da sich durch das Rühren die Lösung stark erwärmt, wird ein durchbohrter Schraubverschluss auf die Flasche aufgesetzt, durch den der Rührstab in das Gemisch eintaucht. Nach Beendigung des Lösevorgangs wird die Glasflasche im Handschuhkasten über eine externe Thermostatisierung auf 40°C eingestellt. Es wird eine genau bestimmte Masse *Kynarflex 2821* (*Elf Atochem*, 72 h getrocknet im HV bei 50°C) hinzugegeben und kräftig 3 h lang mit einem *Ultra-Turrax* bei 40°C gerührt. Unmittelbar nach der Zugabe nimmt die Viskosität der Lösung deutlich zu. Nach beendeter Gelierung lässt man die Lösung langsam auf Raumtemperatur abkühlen.

^v Die genauen Zusammensetzungen der ausgeführten Mischungen werden bis zu einer Veröffentlichung geheim gehalten, da bei ihnen auch nicht offengelegte Informationen, die als Eigentum der Firmen anzusehen sind, verwendet wurden.

Das Gel soll nach dem Abkühlen in einem festen Zustand sein. Die Lösung ist jedoch nur sehr dickflüssig und somit gießfähig. Nach ca. 12 h kann man beobachten, dass das Gel „ausblutet“, d.h. es kommt zu einer Phasentrennung. Unten setzt sich eine gel-artige Masse ab und oben schwimmt das Lösungsmittel auf.

Der nicht offenbarte Ansatz schlug also fehl.

Aus diesem Grund wurde versucht, mit anderen PVdF/HFP-Mischungen und mit höheren Massenanteil an PVdF, ein verarbeitbares Gel zu erhalten. Die Herstellungsvorschrift ist annähernd dieselbe, die Massenanteile untereinander sind konstant.^{vi} Es wird nur der Gehalt an PVdF variiert.

Elektrolytname	Gehalt an Kynarflex
Elektrolyt 1	ohne Kynarflex
Elektrolyt 2	1 % Kynarflex 2801
Elektrolyt 3	2.5 % Kynarflex 2801
Elektrolyt 4	5 % Kynarflex 2801

Tabelle 15: Hergestellte Polymer-Gelelektrolyte

Nach der durchgeführten Präparationsvorschrift, wurden vier verschiedene (Elektrolyt 1-Elektrolyt 4) Elektrolytsysteme mit unterschiedlichem Kynarflexgehalt hergestellt. Bei der Zugabe des Kynarflex-Polymers zu der flüssigen Elektrolytlösung kam es bereits zu ersten Verdickungseffekten, der auch bei nur 1 % Massenanteil an Kynarflex im Elektrolytsystem auftrat. Zu einer deutlichen Viskositätsveränderung kam es bei 5 % Polymerzugabe. Dieses Elektrolytsystem 4 wurde schließlich für die Gelierungsexperimente herangezogen.

^{vi} Siehe Fußnote v.

9.2.2 Leitfähigkeitsmessungen an ungeliierten Polymer-Gelansätzen

Vor dem Gelierungsversuch wurden von den ungeliierten Elektrolytlösungen mit den Glas-Kapillarzellen (Kapitel 8.6.1) die Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Gehalt an Gelbildner gemessen. Die Messfrequenz beträgt 3.5 kHz. In Tabelle 16 sind die spezifischen Leitfähigkeiten κ angegeben. Die Auftragungen werden in Abbildung 62 gezeigt.

Elektrolyt	25°C	15°C	5°C	-5°C
Elektrolyt 1	5.63 mS·cm ⁻¹	4.54 mS·cm ⁻¹	3.53 mS·cm ⁻¹	2.63 mS·cm ⁻¹
Elektrolyt 2	5.55 mS·cm ⁻¹	4.52 mS·cm ⁻¹	3.51 mS·cm ⁻¹	2.61 mS·cm ⁻¹
Elektrolyt 3	5.48 mS·cm ⁻¹	4.50 mS·cm ⁻¹	3.49 mS·cm ⁻¹	2.59 mS·cm ⁻¹
Elektrolyt 4	5.15 mS·cm ⁻¹	4.32 mS·cm ⁻¹	3.35 mS·cm ⁻¹	2.48 mS·cm ⁻¹

Tabelle 16: Leitfähigkeiten von ungeliierten Polymer-Gelelektrolyten

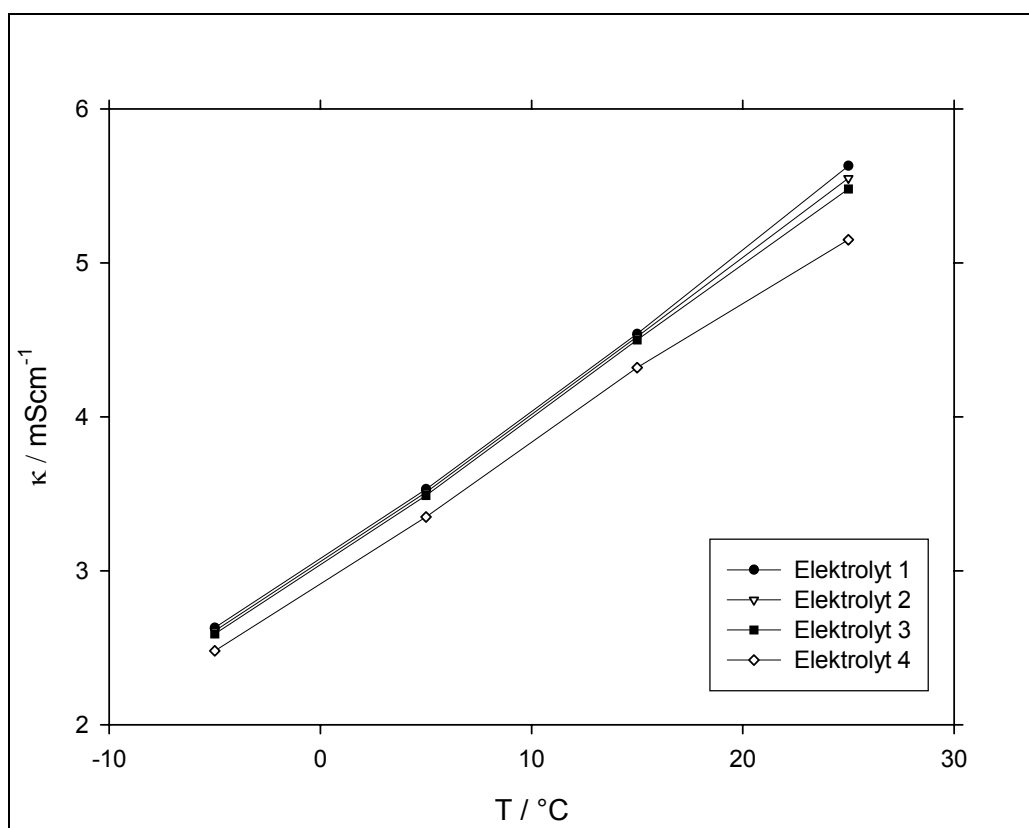


Abbildung 62: Leitfähigkeitskurven, temperaturabhängig

Aus Abbildung 62 kann man entnehmen, dass im ungelerten Zustand die Leitfähigkeiten der Elektrolytlösungen mit einem Gehalt an Kynarfex 2801 unter 2.5 % fast identisch sind. Beim Elektrolyten 4, der 5 % Kynarfex 2801 enthält, ist die Abweichung deutlicher. Daraus kann man schließen, dass ab einem gewissen Anteil an zugegebenen Gelierungsmittel, der über 2.5 % liegt, die Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung durch einen sprunghaften Anstieg der Viskosität erniedrigt wird. Möglicherweise kommt es bereits ohne Erhöhung der Temperatur nach der Zugabe vom Gelbildner zu ersten Gelierungseffekten.

9.2.3 Leitfähigkeitsmessungen an gelierten Polymer-Gelelektrolyten

9.2.3.1 Grundlagen der Impedanzspektroskopie^{[72],[131],[132]}

Elektrochemische Systeme können mit Impedanzmessungen untersucht werden.

Diese Methode beruht auf einer minimalen Variation eines Potentials, das am System angelegt wird. Die Antwort dieser Systeme auf die Potentialvariationen, welche in der Regel sinusförmig sind, kann sich in der Phase und der Amplitude vom angelegten Potential unterscheiden. Die Bestimmung der Phasenverschiebung und der Amplitude erlaubt die Analyse von Elektrodenprozessen. Damit können unter anderem Korrosionsstudien an Elektrodenoberflächen, Bildungen von Deckschichten und auch die Leitfähigkeiten von Elektrolytsystemen untersucht werden.^[72]

Eine sinusförmige Spannung wird beschrieben durch Gleichung (53):

$$E = E_0 \sin \omega t \quad (53)$$

Wobei E_0 die maximale Amplitude und ω die Kreisfrequenz ist. Die Antwortfunktion des Systems ist ein Strom I , der durch folgende Gleichung (54) beschrieben wird.

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (54)$$

Φ ist der Phasenwinkel zwischen der Variation des Potentials und der Antwort des Systems. Der Proportionalitätsfaktor zwischen E und I ist die Impedanz Z .

Impedanzen Z setzen sich aus Widerständen, kapazitiven und induktiven Elementen zusammen. Im Folgenden werden die einzelnen Elemente vorgestellt.

9.2.3.1.1 Widerstände

Liegt ein reiner Widerstand R vor, so führt das Ohmsche Gesetz zu Gleichung (55):

$$I = \frac{E_0}{R} \sin \omega t \quad (55)$$

Φ ist in diesem Fall gleich null. Es besteht kein Phasenunterschied zwischen Potential und Strom.

9.2.3.1.2 Kapazitäten

Für einen Kondensator gilt:

$$I = C \frac{dE}{dt} \quad (56)$$

Ersetzt man dE/dt durch Gleichung (53), so erhält man:

$$I = \omega C E_0 \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (57)$$

Vergleicht man Gleichung (57) mit (54), so sieht man, dass der Strom um den Faktor $\pi/2$ dem Potential hinterher hinkt.

9.2.3.1.3 Darstellung im komplexen Zahlenbereich

$1/\omega C$ wird oftmals auch als X_C , die Reaktanz, bezeichnet. Ist der Unterschied in den Phasenwinkeln des Widerstandes und der Reaktanz gegeben, so ist die Darstellung in zwei Dimensionen nützlich. Auf der X-Achse, dem Realteil, ist der Widerstand aufgetragen und auf der Y-Achse $-iX_C$, der Imaginärteil.

9.2.3.1.4 Widerstand und Kondensator in Serienschaltung

Die vollständige Potentialdifferenz ist die Summe der einzelnen Potentialdifferenzen über zwei Elemente. Nach Kirchhoffs Gesetz müssen die Ströme gleich sein: $I = I_R = I_C$.

Die Unterschiede in den einzelnen Potentialen sind dementsprechend proportional zu R und X_C . Die Vektorsumme von $-iX_C$ und R ergibt die Impedanz Z (Gleichung(58)), die Größe der Impedanz steht in Gleichung (59):

$$\boxed{Z = R - iX_C} \quad (58)$$

$$\boxed{|Z| = \sqrt{R^2 + X_C^2}} \quad (59)$$

Meistens wird der Anteil auf der X-Achse auch als Z' und der Imaginärteil auf der Y-Achse als $-Z''$ bezeichnet. Die Einheit ist jeweils $[\Omega]$.

Die Vektorsumme Z kann nun als Gleichung (60) geschrieben werden:

$$\boxed{Z = Z' + iZ''} \quad (60)$$

Bei der Reihenschaltung eines Widerstands mit einem Kondensator ergibt dies eine vertikale Gerade, deren Schnittpunkt mit der X-Achse dem Betrag des Widerstandes entspricht (Abbildung 63). Die komplexe Auftragung der Achsen nennt man Nyquist-Plot oder Cole-Cole-Plot.

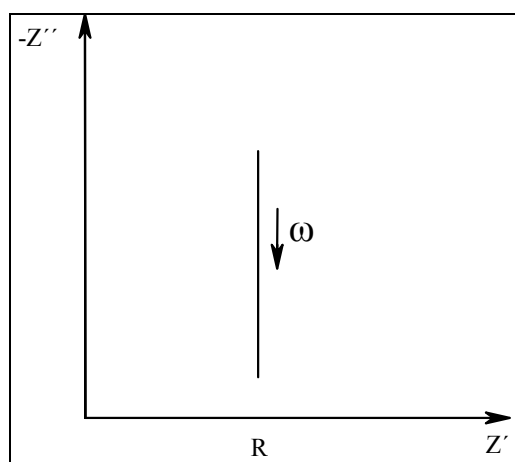


Abbildung 63: Widerstand und Kondensator in Serie geschaltet

9.2.3.1.5 Widerstand und Kondensator in Parallelschaltung

Bei der Parallelschaltung der Komponenten ist der Betrag der Impedanz durch Gleichung (64) wiedergegeben:

$$|Z| = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{R^2} + \frac{1}{X_C^2}}} \quad (64)$$

Die Vektorsumme ergibt Gleichung (65):

$$Z = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (65)$$

Hier kann auch in Real- und Imaginärteil separiert werden, indem man mit $(1 - i\omega RC)$ multipliziert. Damit erhält man folgenden Ausdruck:

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad Z'' = \frac{-R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (66)$$

Abbildung (64) zeigt den Nyquist-Plot der Parallelschaltung:

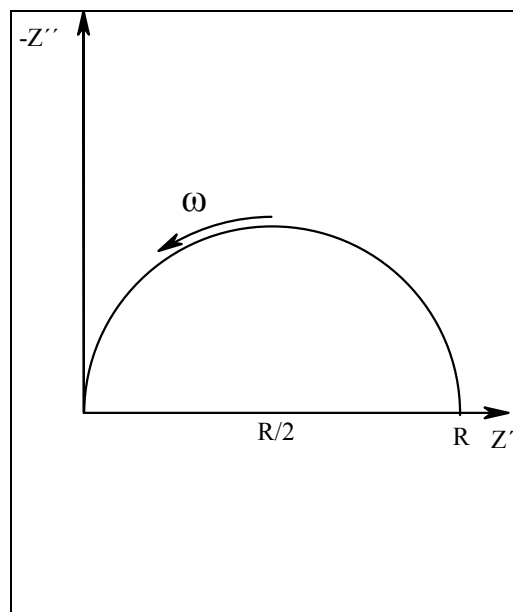


Abbildung 64: Nyquist-Plot einer Parallelschaltung

Es ist also möglich, mit Impedanzspektren den Widerstand und die Kapazitäten eines elektrochemischen Systems zu bestimmen. Durch das Ansetzen eines elektronischen Ersatzschaltbildes, das dem System entsprechen könnte, können die einzelnen Komponenten herausgerechnet werden. Leider ergibt diese Methode keine eindeutigen Ergebnisse. So können unterschiedliche Schaltkreise die gleich Antwort ergeben.

Ein weiteres Problem ist, dass für jedes elektrochemische System adäquate Ersatzschaltbilder entwickelt werden müssen, deren Grundlagen auf Erfahrungen beruhen, die aber nicht streng zu beweisen sind. Außerdem werden mit zunehmender Zahl der Elemente des Schaltkreises die Aussagen über einzelne Elemente immer unsicherer, da die Parameter sehr stark korreliert sind. Daher ist es wichtig, auch noch unabhängige Informationen zu gewinnen, so dass das Ersatzschaltbild, das auf Annahmen beruht, verifiziert werden kann. Derartige Tests, die offensichtlich essentiell sind, werden leider in der Literatur nur selten angewandt. Wir weichen insofern von der üblichen Vorgehensweise ab.

Für die Leitfähigkeitsmesszelle für Polymer-Gelelektrolyte haben wir das Randles-Ersatzschaltbild angesetzt, dessen Komponenten hier beschrieben werden.^[128]

Ein Widerstand R_2 ist einem Kondensator C_1 parallel geschaltet, in Serie dazu ist ein weiterer Widerstand R_1 geschaltet.

R_2 soll den Widerstand des Elektrolyten repräsentieren, R_1 soll die Summe der Zuleitungswiderstände und C_1 die kapazitive Aufladung der Elektroden- und Elektrolyt-grenzfläche darstellen. Die Summe der Zuleitungswiderstände wurde gesondert zu $0.201 \, \Omega$ bestimmt.

Bei hohen Messfrequenzen kann das Ersatzschaltbild als eine reine Reihenschaltung von zwei Widerständen R_1 und R_2 betrachtet werden. Die Summe aus beiden kann im Schnittpunkt mit der X-Achse abgelesen werden.

Der Elektrolyt 3 (Kapitel 9.2.1), wurde impedanzspektroskopisch untersucht; die mit Hilfe der Leitfähigkeitsmesszelle gewonnenen Daten ermöglichen dann eine Überprüfung des Modells und geben Aufschluss über die Verwendbarkeit der neuen Zelle. Vom ungelierten Elektrolyten 3 wurden nämlich in den klassischen Kapillarzellen die Leitfähigkeiten bestimmt und können so als Vergleichswert herangezogen werden. Abbildung 65 zeigt den Nyquist-Plot des Elektrolytsystems 3 in Abhängigkeit von der Temperatur.

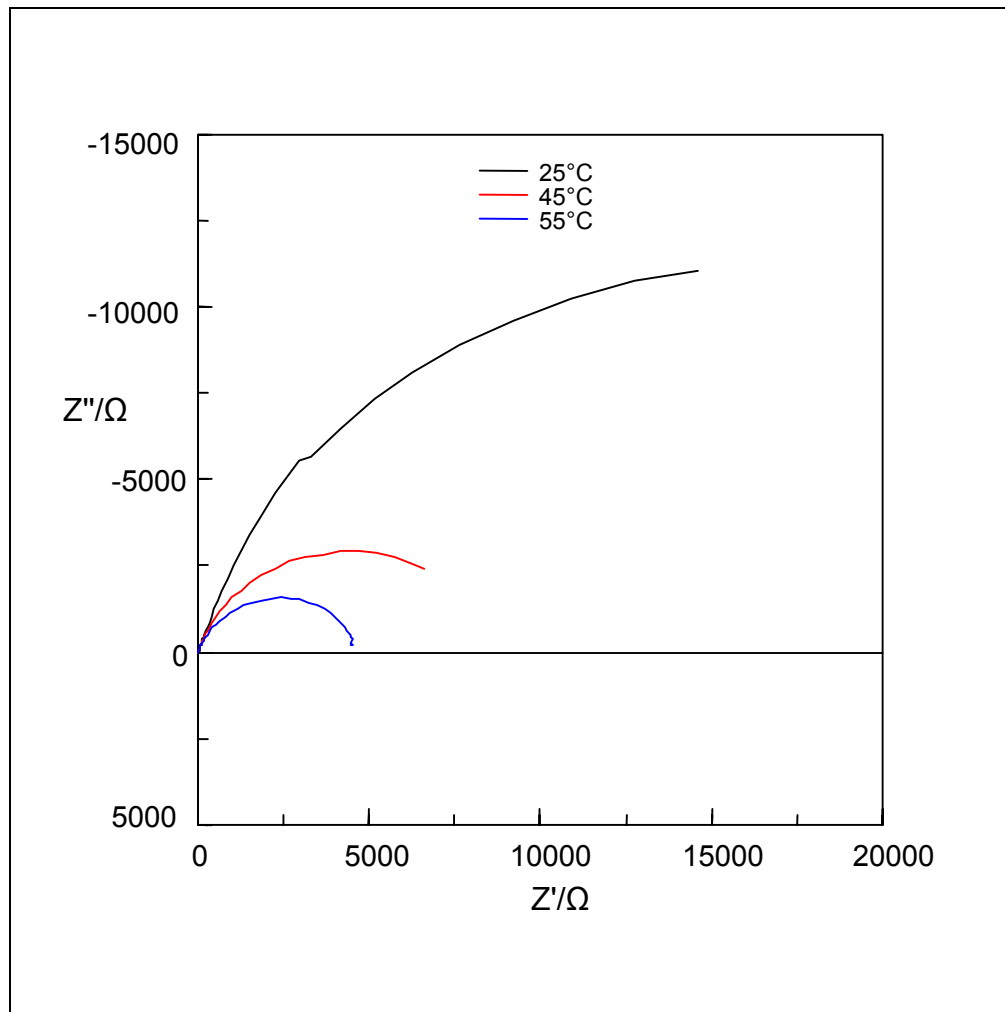


Abbildung 65: Nyquist-Plot Elektrolytsystem 3

Mit steigender Temperatur nimmt der Radius der einzelnen Kurven stark ab. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit benötigt man jedoch im hochfrequenten Messbereich den Schnittpunkt auf der X-Achse. Abbildung 66 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des interessanten Bereichs von Abbildung 65.

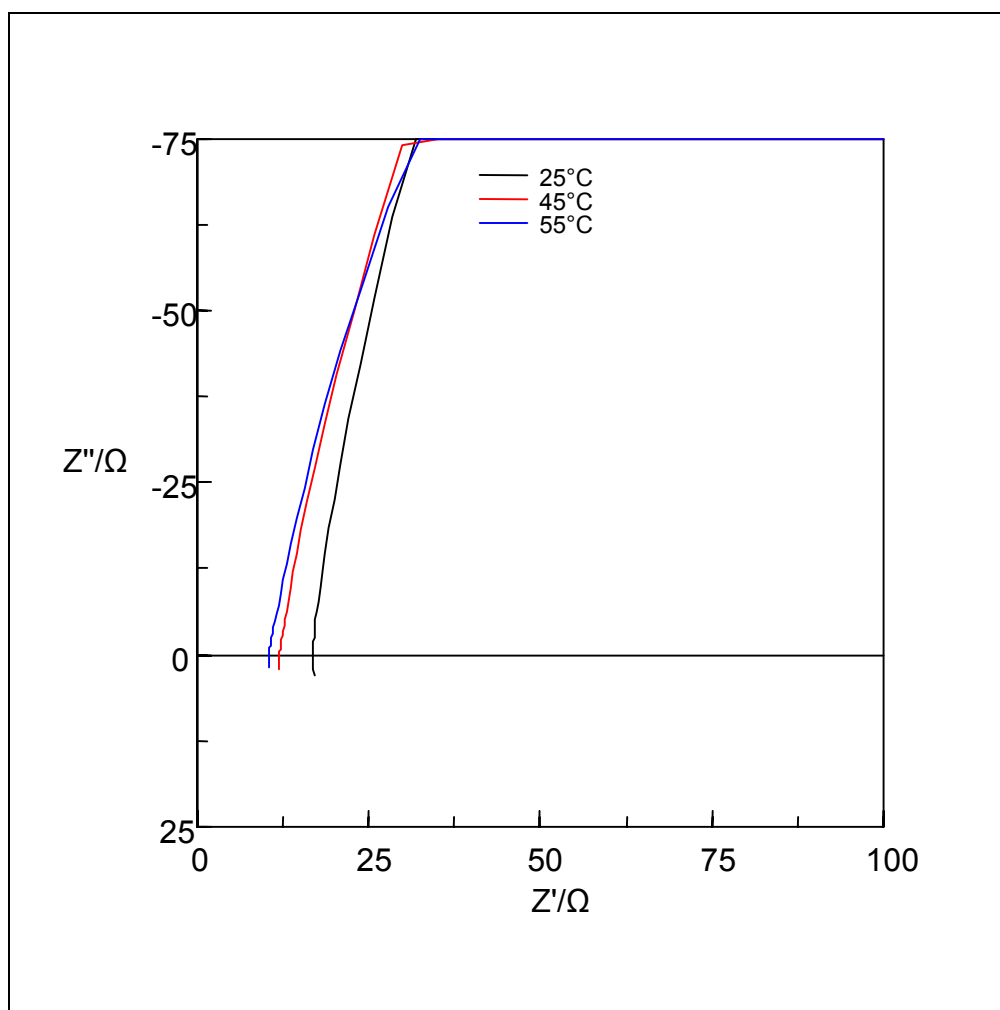


Abbildung 66: Vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 65

Wie man erkennen kann, wandert der Schnittpunkt auf der X-Achse mit steigender Mess-temperatur hin zu kleineren Widerständen. In Tabelle 17 sind die Messwerte und die daraus berechneten Leitfähigkeiten zusammengefasst. Die Zellkonstante beträgt 0.088 cm^{-1} ; die Abmessungen wurden mit einer Schieblehre vorgenommen. Die Zuleitungswiderstände von 0.2Ω sind bereits abgezogen.

Temperatur	Widerstand R/Ω	Spez. Leitfähigkeit κ	Spez. Leitfähigkeit κ klassisch (Tabelle 16)
+25°C	16.64	$5.29 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$5.48 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
+45°C	11.74	$7.50 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	---
+55°C	10.20	$8.63 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	---

Tabelle 17: Leitfähigkeitsdaten aus impedanzspektroskopischen Messungen

Nimmt man den mit der Kapillarzelle erhaltenen Wert für die spezifische Leitfähigkeit als Vergleichswert, so ergibt sich bei 25°C eine Abweichung von 3.5 %. Die Abweichung ist jedoch im Rahmen der Messgenauigkeiten bei der Bestimmung der Zellkonstante.

Mit derselben Messzelle wurde ein geliertes Polymer-Gelelektrolyt impedanzspektroskopisch untersucht. Das Elektrolytsystem ist der Elektrolyt 4 (Kapitel 9.2.1). Nach folgendem Vorgehen wurde der Elektrolyt präpariert.

Im Handschuhkasten werden in eine 100 mL Glasflasche mit Schraubverschluss der ungeleierte Elektrolyt 4 und ein Magnetührstab eingefüllt. Die verschlossene Flasche wird ausgeschleust und in ein Ölbad gestellt, welches durch einen beheizbaren Magnetührer auf 85°C vorgeheizt wurde. Man belässt die Flasche unter Rühren 15 min bei 85°C und kühlt anschließend langsam auf Raumtemperatur ab. Der Elektrolyt ist nun von fester Konsistenz und lässt sich leicht mit einem Spatel portionsweise entnehmen und in die Messzellen einfüllen. Von dem gelierten Polymer-Gelelektrolyten werden wie vom ungelieren Elektrolyt 4 die Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Zellkonstante beträgt 0.088 cm^{-1} . Abbildung 67 zeigt die Impedanzspektren des gelierten Elektrolyten bei unterschiedlichen Temperaturen. In Abbildung 68 ist der Bereich vergrößert, in dem die Elektrolytwiderstände abgelesen werden.

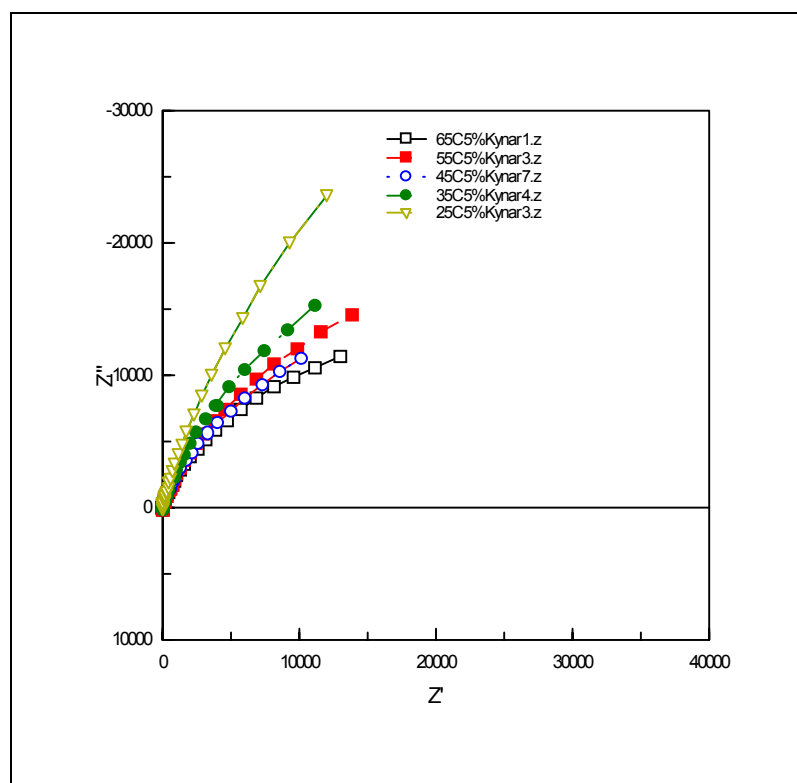


Abbildung 67: Impedanzspektren des gelierten Elektrolyten 4 bei unterschiedlichen Temperaturen

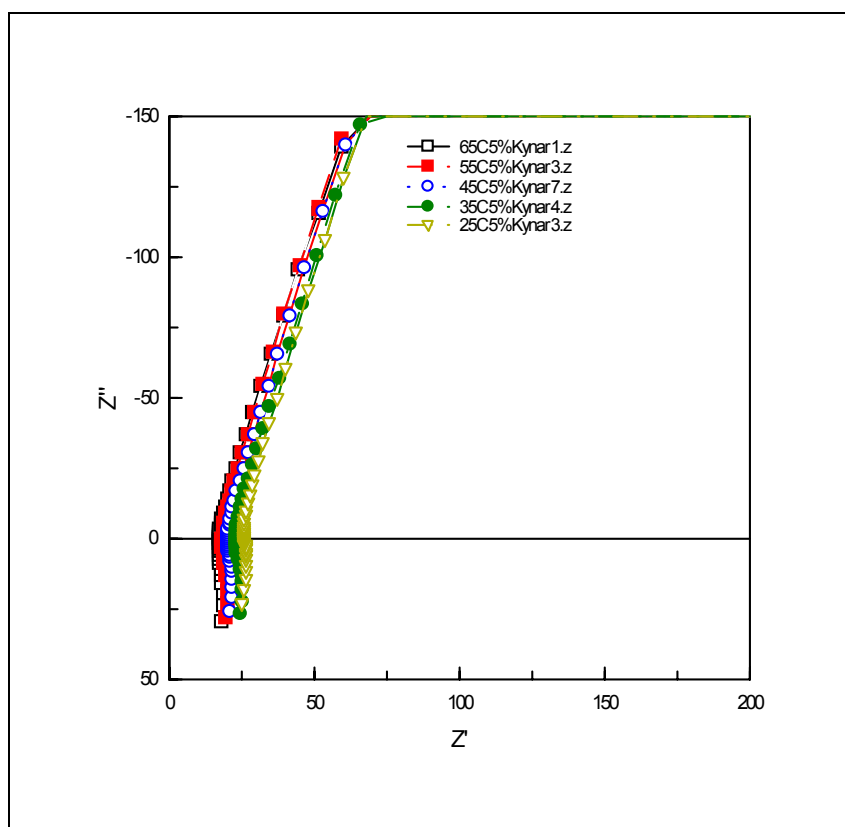


Abbildung 68: Vergrößerte Ansicht von Abbildung 67

In Tabelle 18 sind die abgelesenen Widerstände explizit angegeben und die Leitungswiderstände berücksichtigt. Aus den Widerständen wurde mit der Zellkonstante die spezifische Leitfähigkeit errechnet.

Temperatur	Widerstand R/Ω	Spez. Leitfähigkeit κ
+25°C	25.55	3.44 mS·cm ⁻¹
+35°C	22.85	3.85 mS·cm ⁻¹
+45°C	19.84	4.44 mS·cm ⁻¹
+55°C	18.33	4.80 mS·cm ⁻¹
+65°C	17.10	5.15 mS·cm ⁻¹

Tabelle 18: Leitfähigkeitsdaten aus impedanzspektroskopischen Messungen (Gel)

Durch den Gelierungsprozess kommt es zu einer drastischen Erhöhung der Viskosität des Elektrolyten und dadurch zu einer Erhöhung des Elektrolytwiderstandes.

Der Widerstand des ungelierten Elektrolyten beträgt bei +25°C 5.15 mS·cm⁻¹.

9.2.3.2 Rheologische Untersuchungen

Um die Abhängigkeit der Viskosität des Polymergels von der Gelierungstemperatur und der Gelierungszeit zu untersuchen, wurden rheologische Messungen angesetzt.

Die rheologischen Untersuchungen wurden mit einem *Brookfield*-Rheometer *DVIII+* im Handschuhkasten durchgeführt. Zur Gewährleistung einer konstanten Messtemperatur wurde in den Handschuhkasten eine Thermostatisierungszuleitung gelegt, über die mittels eines externen Thermostaten die Messzelle temperiert werden kann. Die Messtemperatur beträgt $30.0^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$.

Die Messzelle und die Spindel werden mit einem Zewatuch, welches mit Acetonitril getränkt ist, gründlich ausgewischt, mit einem frischen Tuch getrocknet und ca. 5 min. im Handschuhkasten stehen gelassen. Hierauf wird mit einer Pasteurpipette ca. 1mL der zu vermessenden Lösung in den Probenteller gegeben und dieser an das Messgerät montiert. Zur Aequilibrierung der Temperatur wird weitere 5 min. gewartet. Danach wird das Messprogramm gestartet.

Nach der Messung wird die Zelle zerlegt, ausgewischt, mit Acetonitril befüllt, getrocknet und erneut 5 min. stehen gelassen, bevor die neue Probe zugegeben wird.

Zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften wurde das gelierte Elektrolytsystem 4 herangezogen. Der ungelierter Elektrolyt wird in sechs Probenfläschchen, welche mit einem Schraubverschluss und Siliconseptum abgedichtet werden, eingefüllt. Die Probefläschchen werden bei 75°C , 80°C und 85°C jeweils 5 Minuten und 15 Minuten in einem Wasserbad thermostatisiert. Anschließend werden die Fläschchen auf Raumtemperatur abgekühlt. In Abbildung 69 sind die Ergebnisse für die Proben, welche 5 Minuten bei drei verschiedenen Temperaturen thermostatisiert wurden, aufgetragen. Auf der y-Achse ist die Viskosität η (cP) und auf der x-Achse die Schergeschwindigkeit γ (s^{-1}) aufgetragen. Abbildung 70 zeigt die gleiche Auftragung bei einer Verweilzeit von 15 Minuten.

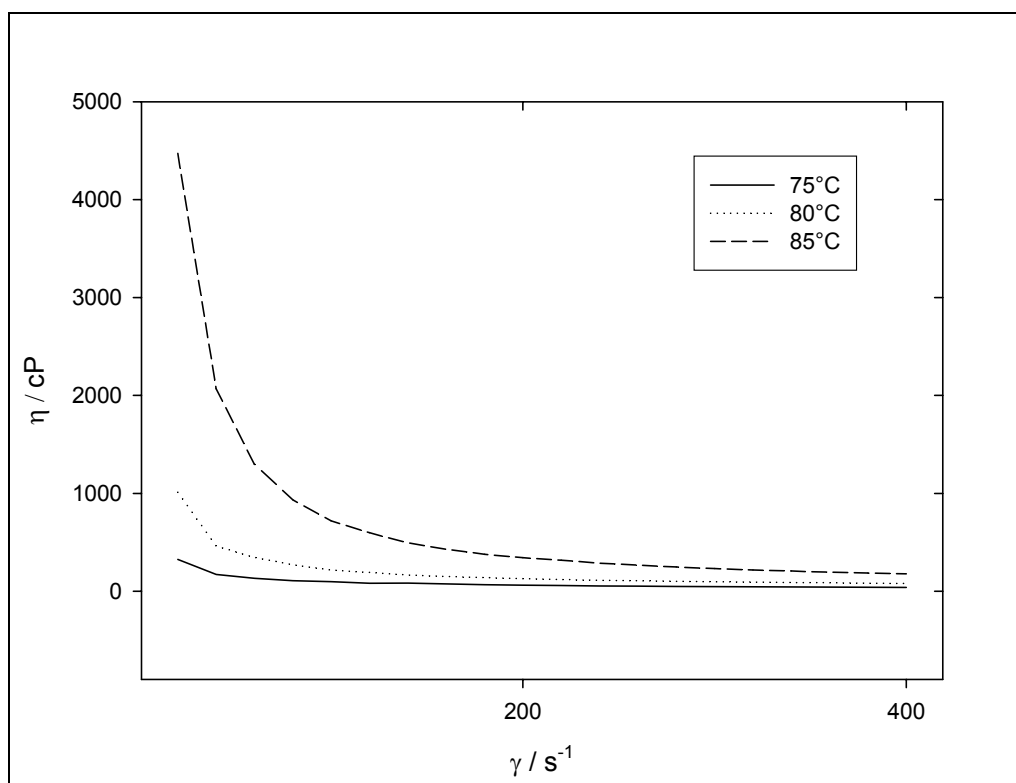


Abbildung 69: Rheogramm des Elektrolytsystems 4, Verweilzeit von 5 Minuten

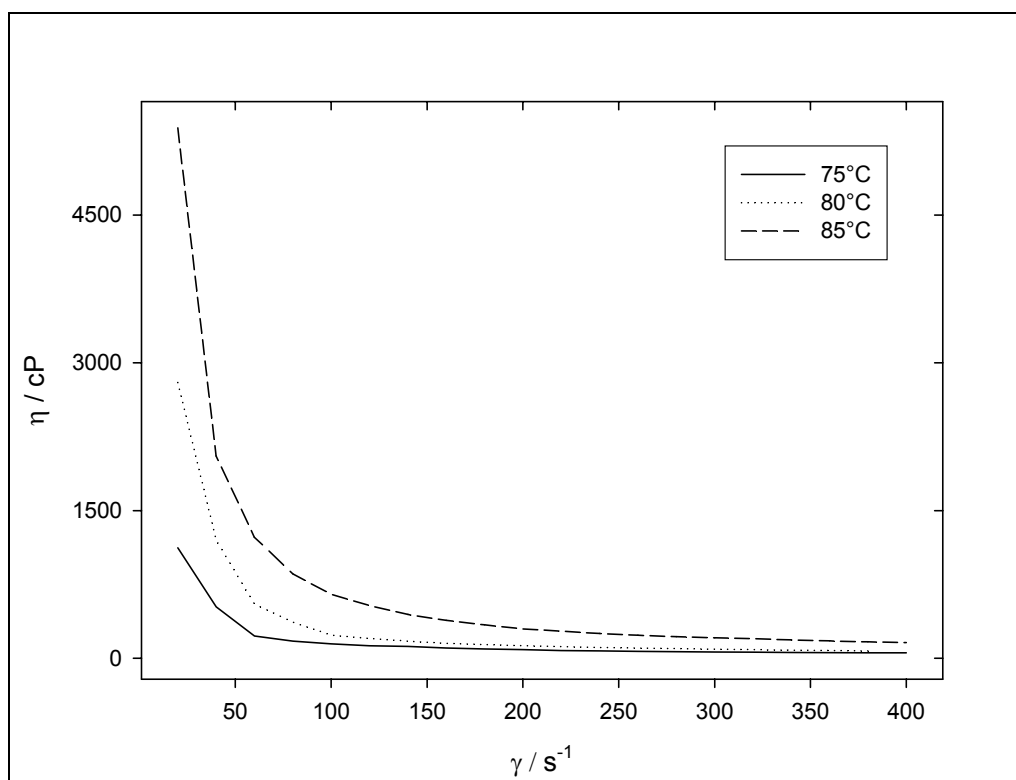


Abbildung 70: Rheogramm des Elektrolytsystems 4, Verweilzeit von 15 Minuten

Die Messungen zeigen eindeutig das Verhalten einer strukturviskosen Flüssigkeit. Mit steigender Schergeschwindigkeit γ nimmt die Viskosität η stetig ab und erreicht einen Grenzwert, der hier mit η_∞ als Grenzviskosität bezeichnet wird. Da hier nur qualitative Aussagen von Interesse sind, wird auf die Bestimmung der Nullviskosität η_0 durch Extrapolation auf die Schergeschwindigkeit $\gamma_0 = 0$ verzichtet.

Dieses strukturviskose Verhalten ist typisch für Lösungen von Polymeren mit hohen Molmassen. So richten sich die länglichen Polymerketten mit zunehmender Schergeschwindigkeit in Scherrichtung aus, was zu einer Verminderung der Reibung führt.^[133]

Den Messungen kann man entnehmen, dass sowohl in der Gelierungszeit als auch in der Gelierungstemperatur unter den einzelnen Proben deutliche Unterschiede in den Viskositäten auftreten. Je länger der Elektrolyt hohen Temperaturen ausgesetzt ist und je höher die Temperatur beim Gelierungsprozess ist, desto größer ist dessen Viskosität. Besonders ab Temperaturen über 80°C ist der Anstieg in der Viskosität bemerkenswert. Die Viskositätswerte des Elektrolyten, der bei 85°C geliert wurde, sind um das Zehnfache größer als die Werte, welche bei 75°C erreicht wurden.

Um den optimalen Mittelweg zwischen der Viskosität solcher Elektrolytsysteme, welche für die mechanische Stabilität eines Gelelektrolyten sorgt, und dessen Leitfähigkeit, die mit steigender Viskosität sinkt, zu erreichen, müssen weitere Messreihen angesetzt werden.

9.2.4 Bestimmung der Überföhrungszahl nach der Methode von Bruce, Vincent und Xu, Farrington

Die Theorie und das Auswertprozedere zu dieser Methode sind in Kapitel 3.2.2 beschrieben.

9.2.4.1 Chronoamperometrie

Mit dem Elektrolyten 4, mit 5 % Kynarflextgehalt (Konzentration an Li^+ : $1.031 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$), wurden die chronoamperometrischen Messungen in der Glas-T-Zelle (Kapitel 8.7.2) an der Nickelmakroelektrode (2 mm Durchmesser) durchgeföhrt. Die Zelle wird im Handschuhkasten mit dem gelierten Elektrolyten befüllt, die polierten Elektroden werden eingeschoben, die dritte Öffnung mit einer Schraubkappe verschlossen und an die Messleitungen angeschlossen. Die Messungen werden mit dem Autolab-Gerät durchgeföhrt.

Die Zelle wird mit drei unterschiedlichen Potentialen innerhalb 55 Sekunden belastet und der Strom in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Nach jeder Potentialänderung wird die Arbeitselektrode gewechselt, poliert, gereinigt und ausgeheizt. Ab einem bestimmten Zeitpunkt (zwischen 30 und 40 s) erreicht der Strom einen Grenzwert. Abbildung 69 zeigt die Auftragungen bei drei verschiedenen Potentialen.

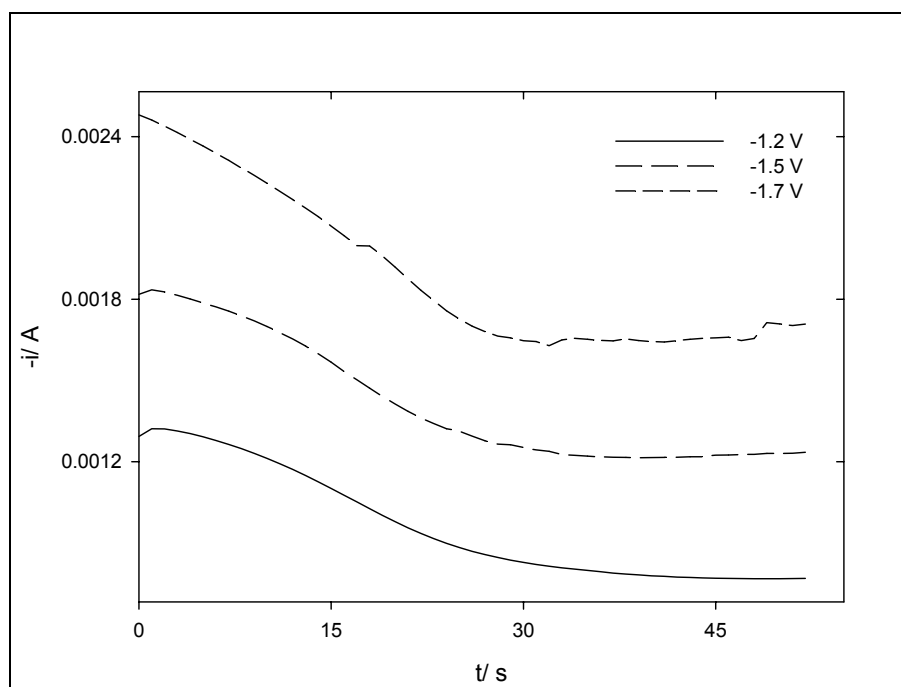


Abbildung 71: Chronoamperogramme bei drei Potentialsprüngen

Durch Auftragung der Stromdichte $-j$ gegen $t^{-0.5}$ erhält man einen Graphen, aus dem der lineare Bereich explizit aufgetragen wird. Durch die erhaltenen Werte wird eine lineare Regression gelegt. Abbildung 70 zeigt die Auftragungen der linearen Bereiche bei den unterschiedlichen Potentialen.

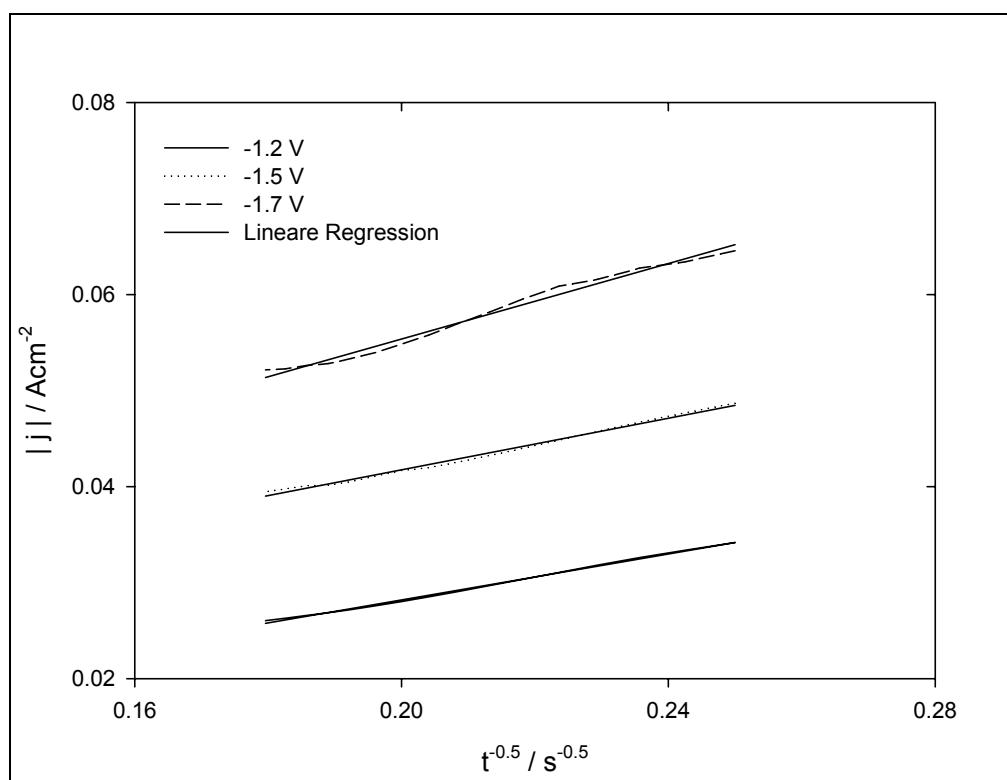


Abbildung 72: Lineare Bereiche der Auftragungen aus Abbildung 69

Aus den drei Auftragungen erhält man folgende Steigungen B (Tabelle 19).

Potential / V	Steigung B / (mA·s ^{0.5} ·cm ⁻²)
-1.2	0.119
-1.5	0.134
-1.7	0.197

Tabelle 19: Ermittelte Steigungen B aus den Auftragungen 70-72

Steigung B enthält gemäß Gleichung (34) folgende Parameter:

$$B = \frac{nFc\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}(1-t^+)}$$

Damit lässt sich für die unterschiedlichen Potentiale $\frac{\sqrt{D}}{1-t^+}$ berechnen:

Angelegtes Potential / V	$\sqrt{D} / (1-t^+) / \text{cm} \cdot \text{s}^{-0.5}$
-1.2	$2.121 \cdot 10^{-6}$
-1.5	$2.388 \cdot 10^{-6}$
-1.7	$3.511 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 20: Aus den Steigungen berechnete Werte

Aus den linearen Voltammogrammen erhält man den steady-state Strom, mit dem der Diffusionskoeffizient und die Überföhrungszahl berechnet werden kann.

Bemerkenswert ist bei den Chronoamperogrammen der unterschiedlich hohe Grenzstrom der erreicht wird. Je höher das angelegte Potential ist, desto höher liegt der erreichte Grenzstrom. Nach Xu^[78] und Vincent^[77] ist der Grenzstrom unabhängig vom angelegten Potential, wobei allerdings beide Arbeitsgruppen Elektrolytsysteme in einem Konzentrationsbereich von 0.01 bis 0.1 mol·dm⁻³ gemessen haben. Hier ist die Konzentration in einem Bereich von 1 mol·dm⁻³. Das lässt vermuten, dass es bereits zu einer Lithiumabscheidung gekommen ist, und sich daher die Elektrodenfläche vergrößert hat.

9.2.4.2 Lineare Voltammetrie

Mit gleichem System wurden die Versuche zur linearen Voltammetrie durchgeführt. Die Nickel-Makroelektrode wurde gegen eine Nickel-Mikroelektrode ausgetauscht (Fläche: $1.962 \cdot 10^{-5} \cdot \text{cm}^2$), und die Zelle verschlossen. Die Messung wurde im Handschuhkasten durchgeführt.

Das Startpotential war 0.0 V gegen Li/Li⁺, und es wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $-10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ bis zu -0.6 V gegen Li/Li⁺ gesteigert. Nach Christie und Vincent^[77] erreicht der Strom ein steady-state Plateau ab ca. -0.3 V . Dieses Plateau wurde jedoch nie erreicht. Es kam zu einem linearen Abfall des Stromes ab ca. 0.3 V .

Zudem war es schwierig diese Messungen zu reproduzieren. Der Kontakt der Nickel-Mikroelektrode zu dem Polymergel war nicht immer gewährleistet, da kleine Gasbläschen an der Elektrodenoberfläche oftmals nicht zu entfernen waren. Die Ursache des linearen Abfalls des Stromes ab 0.3 V liegt vermutlich ebenso in der Abscheidung vom Lithium an der Arbeitselektrode und der damit einhergehenden Vergrößerung der Elektrodenfläche.

Bereits ab Konzentrationen von $0.150 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ wurden diese Effekte beobachtet^[77]. Abbildung 71 zeigt das lineare Voltammogramm des Elektrolytsystems 4 mit einer Vorschubsgeschwindigkeit von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

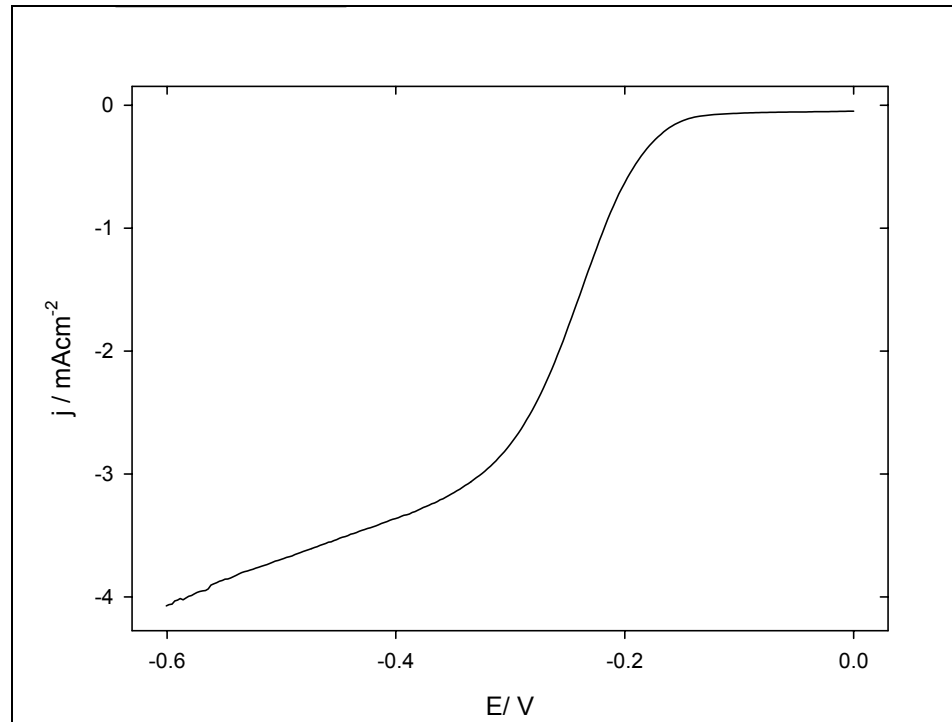


Abbildung 73: Lineare Voltammetrie am Elektrolyten 4 (Vorschubsgeschwindigkeit $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Tabelle 21 gibt abschließend einen Überblick über die elektrochemischen Messmethoden.

Methode	WE	CE	RE	System	Größen bestimmt	Analysen	Literatur
Hittorf	Hg	Hg		NaSCN/KSCN/LiSCN in PEO/PP0 I = 0.5-10 mA (t) = 12-24 h	$C^0(\text{Li}^+/\text{LiSCN})$ $C(\text{Li}^+ \text{ in Elektroden})$ $C(\text{Li}^+/\text{SCN}^-)$ in Zellabschnitten Daraus: t_+/t_- aus den Konzentrationen	LiOH-Titration AAS	G.C. Cameron, M.D. Ingram, J.L. Harvie, Faraday Discuss. Chem. Soc., 88, 55-63 (1989)
Xu-Farrington	Ni-Microdisc Ni-Microdisc	Li		LiAsF ₆ LiBr	Voltammogramm: I_{Grenz} Chronoamperometrie: I_{lim} Daraus: D_{Salz} , t_+		J.J. Xu, G.C. Farrington, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 3, 744-749 (1998)
Bemerkung:							
Newman	Ag (3mm)	Ag (3mm)		AgNO ₃ / H ₂ O (0.1/1.0 molar) T = 25 °C thermostatisiert	Galvanostatisches Polarisieren (J , t_+ , OCP) Gemessen ΔU nach Ausschalten des Stromes; Plot OCP gegen $Jt^{0.5}$; Extrapolation auf 0, daraus: t_+		H. Hafezi, J. Newman, J. Electrochem. Soc, Vol. 147 (8), 2000, 3036-3042
Bemerkung: Exakt symmetrische Zelle nötig, bisher nur in flüssigen Elektrolytsystemen angewandt; Kompliziertes Auswerteverfahren.							
Methode	WE	CE	RE	System	Größen bestimmt	Analysen	Literatur
Bruce-Vincent	Ni-Microdisc 25µm Ni-Microdisc 2mm r	Li	Li	Li-bisimid, Li-imid in EC/PC 0.001-0.15 molar (1:1), w=30% Kynar Flex-2801 (Elf-Atochem)	Voltametrie: J (steady state) Chronoamperometrie: I (plateau) Dc-Polarisation: $I = f(t)$		L. Christie, A. M. Christie, C.A. Vincent; Electrochimica Acta 44, 1999, 2909-2913
Bemerkung: Guter Vergleich der Methoden untereinander							
Leitfähigkeit	V2A	V2A		LiBF ₄ /LiPF ₆ EC/EMC/PC/Solef	$R(T)$, $R(c)$, Daraus: $\kappa(T)$		
EIS	V2A	V2A		LiBF ₄ /LiPF ₆ EC/EMC/PC/Solef	$R(i)$, $R_{\text{Elektrode}}$, $R_{\text{Durchtritts}}$, $R_{\text{Zuleitung}}$, $R_{\text{Elektrolyt}}$, $R_{\text{Deckschicht}}$, $C_{\text{Zuleitung}}$, C_{Zelle} , ...		
Bemerkung: Gute Vergleichsmöglichkeit von Zelltypen; Überprüfung des Ohm'schen Gesetzes							
CV-Abscheidung	V2A	Li	Li		Ausbeute η		
CV-E _{ox}	Al, Pt	Li	Li		E_{lim} anodisch		

Tabelle 21: Übersicht elektrochemischer Messmethoden

10. Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation entstand teilweise im Rahmen eines Industrieprojektes mit der Firma Merck KGaA, Darmstadt. Die Zielsetzung dieses Projektes war die Entwicklung von Messmethoden und Messzellen zur elektrochemischen Charakterisierung von Polymer-Gelelektrolyten. Der Hauptschwerpunkt dieser Dissertation war die Synthese und elektrochemische Charakterisierung neuer organischer Lithiumsalze mit Borat- und Phosphatanionen für den potentiellen Einsatz in Lithium-Ionen-Zellen.

Als Vertreter neuer Lithium-chelatoborate mit aliphatischen α -Hydroxycarbonsäuren wurde das Lithium-bis[2-(hydroxy- κ O)propanolato(2-)- κ O']borat (1-) (Lithiumlactatoborat) synthetisiert. Dieses Salz erwies sich in den gängigen Batterielösungsmitteln als sehr schwerlöslich, konnte aber in DMSO und DMF elektrochemisch charakterisiert werden. Das Salz hat ein Oxidationspotential von ca. 4.1 V gegen Lithium.

Lithium-difluoro-[2-(hydroxy- κ O)benzolato(2-)- κ O'] borat (1-) und Lithium-difluoro-bis-[2,2,2-trifluoroacetato(2-)- κ O]borat (1-) wurden als Vertreter von asymmetrischen organischen Boratanionen erstmals an unserem Lehrstuhl synthetisiert. Beide Lithiumsalze zeichnen sich durch ihre hohe Löslichkeit in organischen Carbonaten und Acetonitril aus.

Es wurden hohe spezifische Leitfähigkeiten gefunden, die elektrochemische Stabilität beträgt von Lithium-difluoro-[2-(hydroxy- κ O)benzolato(2-)- κ O'] borat (1-) 4.3 V gegen Li/Li^+ und von Lithium-difluoro-bis[2,2,2-trifluoroacetato(2-)- κ O]borat (1-) 4.9-5.0 V gegen Li/Li^+ .

Das Lithium-tris[3,4,5,6-tetrafluoro-1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']phosphat(1-) setzt die Reihe der hexa-koordinierten Phosphatanionen fort. Durch die Modifikation der Synthese von Lithium-tris[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']phosphat(1-) und Lithium-tris[3-fluoro-1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']phosphat(1-) gelang es erstmals das Lithiumsalz zu synthetisieren, die reaktive Zwischenstufe als Kristall zu isolieren und mit Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren.

Hinsichtlich der Eigenschaften an Platinelektroden bei hohen Potentialen gegen Lithium entspricht das perfluorierte Phosphat den beiden literaturbekannten un- und mono-fluorierten Spezies. Dessen semiempirisch quantenmechanisch berechneter HOMO-Energiewert und das gemessene Oxidationspotential reihen sich in die von Wühr, Buestrich, Schmidt und Schmid gefundene, lineare $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{OX}}$ -Abhängigkeit von ca. $2.5 \text{ eV} \cdot \text{V}^{-1}$ ein.

Mit einem Potentiallimit von 4.3 V gegen Lithium erfüllt das Salz zwar nicht den Anspruch, Lithiumhexafluorophosphat in einer Lithium-Ionen-Batterie zu ersetzen, aber die Strukturaufklärung und die neuen Synthesevarianten führen zu neuen Erkenntnissen bei der Synthesioptimierung von organischen Lithiumphosphaten. Die für dieses neue Salz erhaltenen Ergebnisse sind bereits veröffentlicht.^[86]

Ein neuer Zweig der Elektrolytspezies wurde mit den organischen Lithiumaluminaten eröffnet. Die dargestellten Lithiumaluminate waren hier Lithiumalkoholate, welche sich jedoch als zu schwerlöslich erwiesen, um in elektrochemischen Applikationen eine Anwendung zu finden. Der Grund für die Schwerlöslichkeit liegt in der Tendenz des Aluminiums sich vierfach und sechsfach zu koordinieren und hierbei Alkoholatliganden als verbrückende Liganden an sich zu binden. So entstehen mehrkernige Aluminatkomplexe. Durch geeignete Modifikation bzw. Variation der Liganden, mit denen die komplexe Koordinationschemie des Aluminiums umgangen werden kann, dürfte es möglich sein, potentielle Lithiumelektrolyte für Batterien darzustellen.

Es wurden weitere Versuche angestellt, neue Liganden an Bor und Phosphor zu binden. So wurde entdeckt, dass es nicht möglich ist, Liganden einzusetzen, welche mit dem Zentralatom einen 7-Ring bilden. Die Versuche mit Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid und Ethandisulfonsäure scheiterten. In allen Fällen wurde NMR-spektroskopisch bewiesen, dass die Bildung eines Carboxylates mit dem Lithiumkation kinetisch begünstigt scheint.

Auch ein neuer Ligand für Borat- und Phosphatanionen wurde synthetisiert. Das Lithium-1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanolat ist ein einzähniger Ligand mit stark elektronen-

ziehenden Eigenschaften. Damit kann eine sehr effektive Ladungsdelokalisation im Anion erreicht werden, was wiederum zu hohen Löslichkeiten und hohen Oxidationspotentialen führt.

Zur elektrochemischen Charakterisierung von Polymer-Gelelektrolyten wurden folgende Messzellen entwickelt und charakterisiert:

Eine Leitfähigkeitsmesszelle, mit der impedanzspektroskopisch die Leitfähigkeiten von hochviskosen Flüssigkeiten und gel-artigen Feststoffen bestimmt werden können. Die Genauigkeit der Methode wurde mit etablierten Methoden verglichen und verifiziert.

Eine Messzelle zur Bestimmung der Überföhrungszahl nach der Hittorf-Methode, mit der die kationische Überföhrungszahl von hochviskosen und gel-artigen Elektrolytsystemen gemessen werden kann. Aufgrund der an der Universität eingestellten Analytik von Alkalimetallen musste auf die Durchführung der Versuche verzichtet werden.

Des weiteren wurden Elektroden konstruiert, welche in den Glas-T-Zellen zum Einsatz kommen und mit deren Hilfe Diffusionskoeffizienten und Überföhrungszahlen gemessen werden können.

11. Anhang

11.1 Physikalische Konstanten, Größen und Symbole

Name	Symbol	Definition	SI-Einheiten
Gibbs-Reaktionsenergie	$\Delta_R G$		$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Molzahl der Spezies i	n_i		1
Konzentration	c		$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
Molalität	m		$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
Chemisches Potential	μ		$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Elementarladung	e		C
Avogadro-Zahl	N_A	$6,02214 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Faraday-Konstante	F	$N_A \cdot e$	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Temperatur	T		K, °C
Aktivität	a		1
Gaskonstante	R	$R = k \cdot N_A$	
Boltzmann-Konstante	k	$1,38066 \cdot 10^{-23}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
Ladungszahl eines Ions	z	$z_i = Q_i \cdot e^{-1}$	1
Aktivität eines Elektrolyten	$a(A_{v+} B_{v-})$	$a(A_{v+} B_{v-}) = a_{\pm}^{(v+ + v-)}$	1

Name	Symbol	Definition	SI-Einheiten
Zahl der umgesetzten Elektronen bei einer elektrochemischen Reaktion	n, ν_e, z		1
elektrische Spannung	$\Delta V, U, E$		V
EMK, Elektromotorische Kraft	E	$E = \lim_{I \rightarrow 0} \Delta V$	V
Standard-EMK	E^\ominus	$E^\ominus = -\Delta_r G^\ominus / n \cdot F$	V
EMK einer galvanischen Zellreaktion	E	$E = E^\ominus - (RT/nF) \sum \nu_i \ln a_i$	V
elektrisches Potential, innen	ϕ	$\nabla \phi = -E$	V
elektrisches Potential, aussen	Ψ	$\Psi = Q/4\pi\epsilon_0 r$	V
elektrochemisches Potential	$\tilde{\mu}$	$\tilde{\mu}_B^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B^\alpha} \right)$	J·mol ⁻¹
elektrische Stromstärke	I	$I = dQ/dt$	A
elektrische Stromdichte	j	$j = I/A$	A·m ⁻²
Reaktionsentropie	$\Delta_R S$		J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Reaktionsenthalpie	$\Delta_R H$		J·mol ⁻¹
Elektrolyt-Leitfähigkeit	$\kappa, (\sigma)$	$\kappa = j/E$	S·m ⁻¹
molare Leitfähigkeit	Λ	$\Lambda = \kappa/c_B$	S·m ² ·mol ⁻¹
elektrochemische Beweglichkeit	$u, (\mu)$	$u_B = v_B/E$	m ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹
Ionenleitfähigkeit	λ	$\lambda_B = z_B F u_B$	S·m ² ·mol ⁻¹
Überführungszahl	t	$t_B = j_B / \sum j_i$	1
Diffusionskoeffizient	D	$D = -J_n / (dc/dl)$	m ² ·s ⁻¹
elektr. Kapazität	C		F=C·V ⁻¹
Masse	m		kg
elektr. Widerstand	R	$R=U/I$	Ω
Reaktanz	X		Ω
Impedanz	Z		Ω
Admittanz	Y	$Y=1/Z$	S
dynamische Viskosität	η	cP	mPa·s
Scherung	γ		1
Schergeschwindigkeit	$\dot{\gamma}$		s ⁻¹

11.2 Abkürzungen und Akronyme

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AN	Acetonitril
CE	Gegenelektrode
CV	Zyklische Voltametrie
DEC	Diethylcarbonat
DIOX	1,3-Dioxolan
DMC	Dimethylcarbonat
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EC	Ethylencarbonat
EMK	elektromotorische Kraft
GZ-I	galvanostatisches Zyklisieren 1. Art
GZ-II	galvanostatisches Zyklisieren 2. Art
HFP	Hexafluorpropylen
HV	Hochvakuum
LM	Lösungsmittel
NBA	Nitrobenzylalkohol
NiMH	Nickel-Metall-Hydrid
ÖV	Ölpumpenvakuum
PC	Propylencarbonat, Personalcomputer
PEO	Polyethylenoxid
PVDF	Polyvinylidendifluorid
RE	Referenzelektrode
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
WE	Arbeitselektrode

11.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle (schematisch)	2
Abbildung 2: Thermische Zersetzung von LiPF_6	18
Abbildung 3: Anionenstrukturen von Perfluoralkylsulfonylsalzen	18
Abbildung 4: Komplexierungsgleichgewicht nach Gilkerson	20
Abbildung 5: Strukturen fluorierter Borate als Akzeptoren für Fluoridionen	20
Abbildung 6: Strukturen von BPC und EMIC	21
Abbildung 7: Fertigungsschema einer Danionicszelle nach [69]	27
Abbildung 8: Variation des Zellpotentials mit der Zeit während der galvanostatischen Polarisierung einer 0.1025 M $\text{AgNO}_3(\text{aq.})$	36
Abbildung 9: Beispiel einer Relaxation des OCP nach Polarisation vs. die transformierte Zeitvariable τ für 0.1025 M $\text{AgNO}_3 \text{ aq.}$	37
Abbildung 10: Voltammogramm mit linearem Vorschub (Vorschubgeschwindigkeit 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) von Lithiumimid/EC/PC/Kynar 2801 an einer 25 μm Ni- Mikroelektrode	39
Abbildung 11: Chronoamperogramm für 0.125 M Lithiumimid/EC/PC/Kynar 2801 an einer 2 mm Ni-Makroelektrode von 0 V zu einem negativen Potential	40
Abbildung 12: Bildung vierfach koordinierter Boratanionen	51
Abbildung 13: Umesterung von Lithium-tetra[methanolato]borat mit einem Silylester	52
Abbildung 14: Bildung der penta-koordinierten Zwischenstufe	55
Abbildung 15: Bildung des oktaedrischen Phosphatanions	55
Abbildung 16: Hydrolyse von PCl_5	56
Abbildung 17: $\text{Tris}[3,4,5,6\text{-tetrafluor-1,2-benzoldiolato}(2\text{-})\text{-O,O'}]\text{phosphatanion}$	58
Abbildung 18: Dimere, trimere und tetramere Aluminiumalkoxide	59
Abbildung 19: Ausgewählte Alkoxyaluminatanionen	60
Abbildung 20: Ausgewählte Carboxylataluminate	62
Abbildung 21: Potentielle elektrochemisch stabile Aluminatanionen	63
Abbildung 22: Syntheseweg zur Darstellung von Kaliumpentafluorphenolat (1-)	69

Abbildung 23: Syntheseweg zur Darstellung von 5,6,7,8-Tetrafluor-1,4-benzodioxan.....	70
Abbildung 24: Syntheseweg zur Darstellung von 3,4,5,6-Tetrafluor-1,2-dihydroxybenzol.....	71
Abbildung 25: Syntheseweg zur Darstellung von Lithium-1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanolat.....	74
Abbildung 26: ^1H -NMR von LiHFIP	75
Abbildung 27: ^{13}C -NMR von LiHFIP	75
Abbildung 28: ^{19}F -NMR von LiHFIP	76
Abbildung 29: Syntheseweg zur Darstellung von $\text{H}^+[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{O}_2)_3]^-$	77
Abbildung 30: Bildung des Diethyletherats $\text{H}^+[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{O}_2)_3]^- \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$	77
Abbildung 31: ORTEP Plot of $\text{H}^+[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{O}_2)_3]^- \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$, Ortep-Probability Level bei 50 %	80
Abbildung 32: Gleichgewicht der Ringöffnung am Phosphor	83
Abbildung 33: ^{31}P -NMR von $\text{Li}^+[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{O}_2)_3]^-$	85
Abbildung 34: Syntheseweg zur Darstellung $\text{Li}^+[\text{BF}_2(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)]^-$	86
Abbildung 35: Syntheseweg zur Darstellung von $\text{Li}^+[\text{BF}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]^-$	87
Abbildung 36: ^{11}B -NMR von $\text{Li}^+[\text{BF}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)]^-$	88
Abbildung 37: Syntheseweg zur Darstellung von $\text{Li}^+[\text{BF}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]^-$	89
Abbildung 38: ^{11}B -NMR von $\text{Li}^+[\text{BF}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]^-$	90
Abbildung 39: Syntheseweg zur Darstellung von $\text{Li}^+[\text{B}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_2]^-$	91
Abbildung 40: ^{11}B -NMR von $\text{Li}^+[\text{B}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_2]^-$	92
Abbildung 41: Syntheseweg zur Darstellung von $\text{Li}^+[\text{B}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]^-$	93
Abbildung 42: Syntheseweg zur Darstellung von $\text{Li}^+[\text{B}(\text{C}_8\text{F}_4\text{O}_4)_2]^-$	93
Abbildung 43: Darstellung mittels Umesterung	99
Abbildung 44 : Direkte Darstellung aus LiAlH_4 und Oxalsäure	100
Abbildung 45 : Darstellung durch Zusammenschmelzen.....	101
Abbildung 46: MBraun-Handschuhkasten ^[119]	104
Abbildung 47: Schema der Hochtemperaturthermostatenanlage	106
Abbildung 48: Messzelle für Zyklische Voltammetrie.....	111
Abbildung 49: Hittorfzelle für Polymer-Gelelektrolyte (CAD)	113
Abbildung 50: Hittorfzelle für Polymer-Gelelektrolyte (Photo)	114

Abbildung 51: Glasmesszelle zur Bestimmung der Überföhrungszahlen nach Bruce und Vincent	116
Abbildung 52: Thermostatisierbare T-Glaszelle.....	118
Abbildung 53: Messzelle zur Aufnahme von Impedanzspektren	119
Abbildung 54: Stahlgrundkörper der Impedanzmesszelle.....	120
Abbildung 55: <i>Macor</i> -Zylinder	121
Abbildung 56: Plexiglas-Kappe.....	122
Abbildung 57: CV zum anodischen Verhalten an Platin von Lithium-bis[2-(hydroxy- κ O)propanolato(2-)- κ O']borat (1-) 0.63 mol·kg _{LM} ⁻¹ in DMSO.....	125
Abbildung 58: CV zum anodischen Verhalten an Platin von Lithium-difluoro-[2-(hydroxy- κ O)benzolato(2-)- κ O'] borat (1-) 0.50 mol·kg _{LM} ⁻¹ in EC/PC/DMC (1:1:1) 126	
Abbildung 59: CV zum anodischen Verhalten an Platin von Lithium-difluoro-bis[2,2,2-trifluoroacetato(2-)- κ O']borat (1-) 0.5 mol·kg _{LM} ⁻¹ in EC/PC/DMC (1:1:1) 127	
Abbildung 60: CV zum anodischen Verhalten an Platin von Lithium-tris[3,4,5,6-tetrafluoro-1,2-benzoldiolato(2-)]phosphat(1-) 0.5 mol·kg _{LM} ⁻¹ in EC/DMC (1:1).....	128
Abbildung 61: Korrelation zwischen E _{HOMO} und E _{OX} organischer Lithium-chelatoborate und Lithium-chelatophosphate	130
Abbildung 62: Leitfähigkeitskurven, temperaturabhängig.....	134
Abbildung 63: Widerstand und Kondensator in Serie geschaltet.....	137
Abbildung 64: Nyquist-Plot einer Parallelschaltung	138
Abbildung 65: Nyquist-Plot Elektrolytssystem 3	140
Abbildung 66: Vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 65	141
Abbildung 67: Impedanzspektren des gelierten Elektrolyten 4 bei unterschiedlichen Temperaturen	142
Abbildung 68: Vergrößerte Ansicht von Abbildung 67	143
Abbildung 69: Rheogramm des Elektrolytssystems 4, Verweilzeit von 5 Minuten	145
Abbildung 70: Rheogramm des Elektrolytssystems 4, Verweilzeit von 15 Minuten	145
Abbildung 71: Chronoamperogramme bei drei Potentialsprüngen	147
Abbildung 72: Lineare Bereiche der Auftragungen aus Abbildung 69	148

Abbildung 73: Lineare Voltammetrie am Elektrolyten 4 (Vorschubsgeschwindigkeit 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$).....	150
--	-----

11.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Diffusionskoeffizienten von Li^+ in Kathodenmaterialien	11
Tabelle 2:	Anforderungen an den Elektrolyten	14
Tabelle 3:	Physikalische Daten von Batterielösungsmitteln bei 25 °C	16
Tabelle 4:	Applikationen für ionische Fluide	22
Tabelle 5:	Regensburger Lithiumborate und deren elektrochemische Eigenschaften	54
Tabelle 6:	Elektrochemische Eigenschaften bekannter Lithium Chelatophosphate	57
Tabelle 7:	NMR-Multiplizitäten	66
Tabelle 8:	Kristallographische Daten des Säuresolvates $\text{HX}\cdot 2\text{Et}_2\text{O}$	81
Tabelle 9:	Atomabstände in $\text{H}^+[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{O}_2)_3]^- \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$	81
Tabelle 10:	Elementaranalyse von $\text{LiAl}(\text{OMe})_4$	96
Tabelle 11:	Zellkonstanten der Leitfähigkeitsmesszellen	110
Tabelle 12:	Messparameter zur Bestimmung der anodischen Stabilität	124
Tabelle 13:	Oxidationspotentiale der untersuchten Borate und Phosphate	129
Tabelle 14:	Leitfähigkeitsdaten der flüssigen Elektrolytlösungen (Messfreq 3.5 kHz)	131
Tabelle 15:	Hergestellte Polymer-Gelelektrolyte	133
Tabelle 16:	Leitfähigkeiten von ungelierten Polymer-Gelelektrolyten	134
Tabelle 17:	Leitfähigkeitsdaten aus impedanzspektroskopischen Messungen	141
Tabelle 18:	Leitfähigkeitsdaten aus impedanzspektroskopischen Messungen (Gel)	143
Tabelle 19:	Ermittelte Steigungen B aus den Auftragungen 70-72	148
Tabelle 20:	Aus den Steigungen berechnete Werte	149
Tabelle 21:	Übersicht elektrochemischer Messmethoden	151

12. Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.nokia.de>
- [2] G. E. Blomgren, Perspectives on Portable Lithium Ion Batteries, The 17th Annual Battery Conference on Applications and Advances, 141-144 (2002)
- [3] G. Hambitzer, K. Pinkwart, C. Ripp, C. Schiller, Thermodynamics and Mechanistics in: J. O. Besenhard (Hrsg.), *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, New York, 1-17 (1999)
- [4] M. Winter, J. O. Besenhard, in: J. O. Besenhard (Hrsg.), *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, New York, 383-418 (1999)
- [5] J. M. Tarascon, G. Amatucci, L. Klein, C. Schmutz, F. Shokoohi, *Prog. Batteries Battery Mater.*, **15**, 168-180 (1996)
- [6] A. C. Chu, J. Y. Josefowicz, G. C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 4161 (1997)
- [7] P. Behse, „Jetzt auch elektrisch“, in: *Süddeutsche Zeitung*, 22.07.2000
- [8] <http://www.toyota.de>

-
- [9] W. Baumann, A. Muth, *Batterien: Daten und Fakten zum Umweltschutz*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, S. 62-67 (1997)
- [10] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, S. 341 (1999)
- [11] A. Schwake, *persönliche Mitteilung*, Regensburg, 08.04.2003
- [12] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, S. 19 (1999)
- [13] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, S. 439 (1999)
- [14] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, S. 663 (1999)
- [15] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto (1990)
- [16] G. Hambitzer, Wiederaufladbare Lithiumbatterie mit anorganischer Elektrolytlösung in: G. Kreysa, K. Jüttner (Hrsg.), *DECHEMA- Monographien – Elektrochemische Energiegewinnung*, VCH, Weinheim, **28**, 265-278 (1993)
- [17] R. Jasinsky, *High-Energy Batteries*, Plenum Press, New York, 1967
- [18] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto (1998)
- [19] M. Wakihara, O. Yamamoto, *Lithium Ion Batteries – Fundamentals and Performance*, Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, New York, S. 26 (1998)
- [20] P. G. Bruce, A. Lisowska-Oleksiak, M. Y. Saidi, C. A. Vincent, *Solid State Ionics*, **57**, 353 (1992)
- [21] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Solid State Ionics*, **3**, 171 (1981)
- [22] D. Guyomard, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 937 (1992)

-
- [23] D. H. Doughty, *Sampe Journal* **32(2)**, 75 (1996)
- [24] J. O. Besenhard, M. Winter, Interkalationsreaktionen in elektrochemischen Stromquellen, in Ladungsspeicherung und in der Doppelschicht in: 2. Ulmer Elektrochemische Tage 1994, Tagungsband, Universitätsverlag Ulm (1995).
- [25] M. M. Thackeray, The structural stability of transition metal oxide insertion electrodes for lithium batteries in: J.O. Besenhard (Hrsg.), *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, New York, 312 (1999)
- [26] D. Guyomard, J. M. Tarascon, *Adv. Mater.* **5**, 408 (1994)
- [27] M. Winter, M. Wachtler, J. Yang, G. Wrodnigg, H. Buqa, L. Lie, J. O. Besenhard, Aktive Materialien für Lithium-Ionen-Zellen in: F. J. Kruger, G. Sandstede, *Batterien-Von den Grundlagen bis zur Anwendung, GDCh-Monographie* **12**, 19-28 (1997)
- [28] B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **45**, 2461-2466 (2000)
- [29] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York 1995
- [30] H. J. Gores, J. Barthel, *J. Solution Chem.*, **9**, 939 (1980)
- [31] J. Barthel, H. J. Gores in: G. Mamantov, A.I. Popov, *Chemistry of Nonaqueous Solutions - Current Progress*, VCH, New York, Weinheim, Cambridge, S. 1-148, (1994)
- [32] J. Barthel, H. J. Gores, Liquid Nonaqueous Electrolytes in: J. O. Besenhard (Hrsg.), *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, New York, S. 461-462 (1999)
- [33] D. A. Scherson, The Chemical and Electrochemical Reactivity of Nonaqueous Solvents Toward Metallic Lithium in: D. Aurbach, *Nonaqueous Electrochemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, S. 300 (1999)
- [34] L. A. Dominey, Current State of Art in Lithium Battery Electrolyte in: G. Pistoia (Hrsg.), *Lithium Batteries; New Materials, Development and Perspectives*, Elsevier, Amsterdam (1994)

-
- [35] J. Barthel, R. Buestrich, E. Carl, H. J. Gores, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3565 (1996)
- [36] E. S. Carl, Neue Elektrolyte in organischen Carbonatlösungen zur Anwendung in sekundären Lithium-Ionen-Batterien – Leitfähigkeitsverhalten in Abhängigkeit der Konzentration, Temperatur und Lösungsmittelzusammensetzung, (s)-(l)- und (l)-(l)-Phasengleichgewichte, *Dissertation*, Regensburg (1998)
- [37] E. Y. Menzel, Untersuchungen der Eigenschaften neuer Lithiumsalze und des Systems 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumchlorid/ AlCl_3 für technische Anwendungen in organischen Lösungsmitteln von 228.15 K bis 308.15 K, *Dissertation*, Regensburg, 1998
- [38] L. A. Dominey, *U.S. Patent No.* 9202966 (1992)
- [39] M. B. Armand, F. Moursli, *U.S. Patent No.* 4505997 (1985)
- [40] M. Schmidt, Neue thermisch und elektrochemisch stabile Lithiumsalze für Batterien hoher Energiedichte mit flüssigen organischen Elektrolyten – Ihre Darstellung und elektrochemische Charakterisierung, *Dissertation*, Regensburg (1997)
- [41] F. Kita, A. Kawakami, T. Sonoda, H. Kobayashi, New Sealed Rechargeable Batteries and Supercapacitors in: B. M. Barnett, G. Halpert, Y. Matsuda, Z. I. Takehara, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, PV 93-23, The Electrochemical Society, Pennington, S. 321 (1993)
- [42] J. Barthel, M. Wühr, R. Buestrich, H. J. Gores, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2527 (1995)
- [43] J. Barthel, R. Buestrich, E. Carl, H. J. Gores, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3565 (1996)
- [44] J. Barthel, R. Buestrich, E. Carl, H. J. Gores, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3572 (1996)
- [45] J. Barthel, R. Buestrich, M. Schmidt, H. J. Gores, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3866 (1997)

-
- [46] J. Barthel, M. Schmidt, H. J. Gores, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, L17 (1998)
- [47] J. Barthel, A. Schmid, H. J. Gores, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 21-24 (2000)
- [48] M. Handa, M. Suzuki, J. Suzuki, H. Kanematsu, and Y. Sasaki, *Electrochem. Solid State Lett.* **2**, 60 (1999).
- [49] H. S. Lee, X. Q. Yang, X. Sun, J. McBreen, Synthesis of a new family of fluorinated boronate compounds as anion receptors and studies of their use as additives in lithium battery electrolytes, Vortrag in: *10th International Meeting on Lithium Batteries*, Como, 28.05.00-02.06.00 (2000)
- [50] H. B. Flora li, W. R. Gilkerson, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1421 (1973)
- [51] P. Wasserscheid, C. Hilgers, Halogenidfreie Herstellung ionischer Flüssigkeiten, EP No. 1182196A1 (2002)
- [52] R. T. Carlin, J. S. Wilkes, Chemistry and Speciation in Room-Temperature Chloroaluminate Molten Salts in: G. Mamantov, A. I. Popov (Hrsg.), *Chemistry of Nonaqueous Solutions*, VCH, New York (1994)
- [53] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. A. Chem. Soc.*, **97**, 3264 (1975)
- [54] S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *J. Inorg. Chem*, **21**, 1263 (1982)
- [55] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski; A. E. Visser, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 1765 (1998)
- [56] P Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.*, **112**, 3926 (2000)
- [57] T. Welton, *Chem. Rev*, **99**, 2071 (1999)
- [58] F. Endres, T. Welton, Inorganic Synthesis, in: P. Wasserscheid, T. Welton (Hrsg.), *Ionic Liquids in Synthesis*, WILEY-VCH, Weinheim (2003)
- [59] A. J. Carmichael, D. M. Haddleton, Polymer Synthesis in Ionic Liquids in: P. Wasserscheid, T. Welton (Hrsg.), *Ionic Liquids in Synthesis*, WILEY-VCH, Weinheim (2003)

-
- [60] U. Kragl, M. Eckstein, N. Kaftzik, Biocatalytic Reactions in Ionic Liquids, in: P. Wasserscheid, T. Welton (Hrsg.), *Ionic Liquids in Synthesis*, WILEY-VCH, Weinheim (2003)
- [61] M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Duclot, Polyethers and Solid Electrolytes, *Second International Symposium Solid Electrolytes*, St. Andrews, Scotland, Paper 6.5 (1978)
- [62] E. Peled, in: J. Gabano (Hrsg.), *Lithium Batteries*, Academic Press, New York, S. 43-69 (1982)
- [63] M. B. Armand, W. Gorecki, R. Anreani, in : *Proc. 2nd Int. Symp. on Polymer Electrolytes*, B. Scrosati (Hrsg.), Elsevier, New York, S. 91 (1990)
- [64] P. V. Wright, *MRS Bulletin*, **27(8)**, 597-603 (2002)
- [65] M. Watanabe, T. Endo, A. Nishimoto, K. Miura, M. Yanagida, *J. Power Sources*, **97-98**, 786 (1999)
- [66] F. Gray, M. B. Armand, Polymer electrolytes, in: J. O. Besenhard (Hrsg.), *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, New York, S. 499-523 (1999)
- [67] J.-M. Tarascon, A. S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P. C. Warren, *Solid State Ionics*, **86-88**, 49-54 (1996)
- [68] D. Guyomard, J.-M. Tarascon, U.S. Patent No. 5,192,629 (1993)
- [69] M. Topsoe, A. Wendsjo, S. Yde-Andersen, Int. Patent No. WO 99/50923 (1999)
- [70] R. Robinson, R. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London, S. 87-117 (1970)
- [71] G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, 5. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, S. 31-40 (1972)

-
- [72] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, Oxford, New York, Tokyo, S. 29-30 (1993)
- [73] J. Barthel, U. Ströder, L. Iberl, H. Hammer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **86**, 636-645 (1982)
- [74] M. Doyle, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3465 (1995)
- [75] Y. Ma, M. Doyle, T. F. Fuller, M. M. Doeff, L. De Jonghe, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1859 (1995)
- [76] H. Hafezi, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3036 (2000)
- [77] L. Christie, A. M. Christie, C. A. Vincent, *Electrochim. Acta*, **44**, 2909 (1999)
- [78] J. Xu, G. C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L44, (1996)
- [79] P. G. Bruce, C. A. Vincent, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **225**, 1 (1987)
- [80] G. C. Cameron, M. D. Ingram, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **88**, 55-63 (1989)
- [81] P. G. Bruce, C. A. Vincent, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **88**, 43-54 (1989)
- [82] G. G. Cameron, M. D. Ingram, *Faraday Discussion*, **88**, 55-63 (1989)
- [83] J. S. Tonge, D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 269 (1987)
- [84] M. Wühr, Salze mit sauerstoffhaltigen organischen Boratanionen und ihre Anwendung in Lithiumzellen, *Dissertation*, Regensburg (1994)
- [85] M. Eberwein, *Darstellung und elektrochemische Charakterisierung von oxidationsstabilen Lithiumboraten und Lithiumphosphaten für den Einsatz in Lithium-Ionen-Zellen, Diplomarbeit*, Regensburg (2000)
- [86] M. Eberwein, A. Schmid, M. Schmidt, M. Zabel, T. Burgemeister, J. Barthel, W. Kunz, H. J. Gores, *Synthesis and Electrochemical Properties of some Lithium Chelatophosphates*, *J. Electrochem. Soc.*, im Druck (2003)

-
- [87] U. Lischka, U. Wietelmann, M. Wegner, *DE Patent No. DE 19829030 C1* (1999)
- [88] W. Xu, C. A. Angell, *Electrochem. Solid State Let.*, **3(8)**, 366-368 (2000)
- [89] C. A. Angell, W. Xu, *Electrolytic salts for lithium batteries*, WO 01/99209 A2 (2001)
- [90] H. Yamaguchi, H. Takahashi, M. Kato, J. Arai, *J. Electrochem. Soc.*, **150(3)**, A312-A315 (2003)
- [91] S. Tsujioka, H. Takase, M. Takahshi, H. Sugimoto, M. Koide, Europ. Patent No. EP 1195834 A2 (2002)
- [92] U. Wietelmann, K. Schade, U. Lischka, *DE Patent No. DE 19933898 A1* (2001)
- [93] M. Schmidt, U. Heider, A. Kuehner, R. Oesten, M. Jungnitz, N. Ignatev, P. Sartori, *J. Power Sources*, **97-98**, 557 (2001)
- [94] J. S. Gnanaraj, M. D. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, M. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.*, **150(4)**, 445-454 (2003)
- [95] S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.*, **7**, No.2, 503 (2001)
- [96] S. H. Strauss, B. G. Nolan, B. P. Fauber, Weakly coordinating Anions containing Polyfluoroalkoxide Ligands, WO 00/53611, (2000)
- [97] R. M. Laine, K. A. Youngdahl, Silicon and Aluminum Complexes, US 005216155A, (1993)
- [98] G. G. Merkl, Metal hydrates and salts of carboxylic acids, US 3957598, (1976)
- [99] H. H. Hergott, G. Simchen, *Synthesis Communications*, 626-627 (1980)
- [100] K. Xu, S. Zhang, T. R. Jow, W. Xu, C. A. Angell, *Electrochem. Solid State Let.*, **5(1)**, A26-A29 (2002)

-
- [101] H.-G. Schweiger, Entwicklung einer Präzisionstemperaturmessanlage zur schnellen Messung von Phasendiagrammen und chemische und elektrochemische Charakterisierung von Lithium-bis[oxalato(2-)]borat(1-), *Diplomarbeit*, Regensburg (2002)
- [102] A. Schmid, *Neue thermisch und elektrochemisch stabile Lithiumsalze mit organischen Borat- und Phosphatanionen organischer Supersäuren für Lithium-Ionen-Zellen*, Dissertation, Regensburg (2000)
- [103] N. Nanbu, K. Tsuchiya, T. Shibazaki, Y. Sasaki, *Electrochemical and Solid State Letters*, **5** (9), A202-A205 (2002)
- [104] I. Krossing, *Chem. Eur. J.*, **7**, No.2, 491 (2001)
- [105] J. Pauls, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chemie*, **626**, 270-279, (2000)
- [106] A. Tapparo, P. A. Jordan, G. R. Moore, A. K. Powell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, S. 1601-1606, (1996)
- [107] *Abimed CA-06 Feuchtigkeitsbestimmungssystem Betriebsanleitung*, Abimed Analystechnik GmbH, Raiffeisenstrasse 3, 40736 Langenfeld, 4 (1994)
- [108] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, S. 238-244 (1991)
- [109] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, and A. J. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **26**, 343 (1993).
- [110] G. M. Sheldrick, SHELXL97, Program for crystal structure refinement. University of Göttingen, Germany, (1997).
- [111] U. Wietelmann, *persönliche Mitteilung*, November (2001)
- [112] D. Young, Computational Chemistry. A practical guide for applying techniques to real world problems, Wiley, New York, 2001
- [113] A. Horn, *Nachrichten aus der Chemie*, **50**(2), 161 (2002)
- [114] G. Hadiprono, *Nachrichten aus der Chemie*, **50**(5), 613 (2002)

-
- [115] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: eine Einführung*, VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, (1992)
- [116] S. Dhanuskodi, P. A. Angeli Mary, S. Thamotharan, V. Parthasarathi, *Acta Cryst.*, **E58**, 212 (2002)
- [117] U. Wietelmann, U. Lischka, K. Schade, J. C. Panitz, *Method for the production of hydrogen bis(chelato)borates and alkali metal bis(chelato)borates*, WO 02/068433 A1 (2002)
- [118] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, Berlin, Oxford, 65 (1996)
- [119] MBraun, Bedienungsanleitung für das Inertgassystem, (1988)
- [120] R. Wachter, J. Barthel, *Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften von Elektrolytlösungen*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 634-642 (1979)
- [121] Roch, H. , *Elektrolyteigenschaften von 25 °C bis 135 °C - Die Lösungsmittel Dimethylsulfoxid, γ -Butyrolacton und S(-)-Propylencarbonat sowie LiBr in PC-DME und PC-AN-Mischungen*, Dissertation, Regensburg, (1991)
- [122] J. Barthel, R. Wachter, H. J. Gores, Conductance of Electrolytes in Nonaqueous Solutions, in: B. E. Conway,, J. Bockriss, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 13, Plenum Publ. Corp., New York (1979)
- [123] Paar, Digitale Präzisions-Dichtemesseinrichtungen für Flüssigkeiten und Gase, externe Messzellen, Gebrauchsanleitung
- [124] Carl, E. , *Neue Elektrolyte in organischen Carbonatlösungen zur Anwendung in sekundären Lithium-Ionen-Batterien*, Dissertation, Regensburg, (1998)
- [125] K. Xu, S. P. Ding, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 4172 (1999)
- [126] P. Periasamy, K. Tatsumi, M. Shikano, T. Fujieda, T. Sakai, Y. Saito, M. Mizuhata, A. Kajinami, S. Deki, *Solid State Ionics*, **126**, 285-292 (1999)

-
- [127] A. M. Stephan, Y. Saito, *Solid State Ionics*, **148**, 475-481 (2002)
- [128] <http://www.coatings.de/articles/ecspapers/bierwagen/bierwagen.htm>
- [129] *KYNAR[®] PVDF for Lithium Batteries*, ATOFINA, www.atofina.com, (2002)
- [130] *Powerful Reasons to Use KYNAR[®] and KYNAR FLEX[®] Battery Grade PVDF Resins in Your Lithium Ion Batteries*, Firmenprospekt, *elf atochem* (2001)
- [131] A. Lasia, „Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications“ in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 32, B.E. Conway, J. O'M. Bockris, R. E. White, Chapter 2, 143, Kluwer Academic, New York, (1999)
- [132] J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, (1987)
- [133] K. Hutter, *Fluid und Thermodynamik*, Springer-Verlag, Berlin (1995)